KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER — MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF — FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

UNIVERSITY OF HAWAII
MAY 12 '58
LIBRARY

Band 157 | März 1958 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Anorganisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Noll, W., H. Kircher und *W. Sybertz*, Adsorptionsvermögen und spezifische Oberfläche von Silikaten mit röhrenförmig gebauten Primärkristallen (mit 19 Abbildungen) 1

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai (Japan)

Takamura, Tsutomu, Crystallinity of Silica Gel Revealed on the Heat Capacity Curve at Moderately Higher Temperature (with 8 figures and 1 table) 11

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG. Erlangen

Schumacher, K., Über die Veränderung von HD- und ND-Polyäthylen durch Röntgenbestrahlung (mit 10 Abbildungen und 5 Tabellen) 16

Aus dem Institut für Techn. Physik der Techn. Hochschule Darmstadt

Hellwege, K. H., R. Kaiser und *K. Kuphal*, Torsionsschwingungen an gedehnten Hochpolymeren (mit 10 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 27

Aus der Physikalischen Abteilung des Silikose-Forschungsinstitutes der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum

Zebel, Günter, Zur Theorie des Verhaltens elektrisch geladener Aerosole (mit 7 Abbildungen) 37

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A. und *E. Wolfram*, Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode. II. (mit 5 Abbildungen und 2 Tabellen) 50

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 63 Abbildungen in 72 Einzeldarstellungen und 12 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A., Katharina Udvarhelyi und *F. Horkay*, Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wässerigen Elektrolytlösungen. II. (mit 2 Abbildungen und 3 Tabellen) 53

Wissenschaftliche Kurzberichte

de Witte, Leendert (Laguna Beach, Calif., USA), Note on Independent Derivations of the *Gibbs* Adsorption Theorem (with 1 figure) 57

Aus 370 Nakazato-cho, Kita-ku, Tokyo (Japan)

Yamaguchi, Sh., Katalysator als ein lyophiles Kolloid (mit 2 Abbildungen) 59

Tagungsberichte

Nogaj, A. (Aachen), Bericht über das 4. Aachener Kunststoffkolloquium am 29. und 30. November 1957 59

Buchbesprechungen 61

Zur Besprechung eingegangene Bücher 61

Referate 62

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.
Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Diesem Heft liegt ein Prospekt und eine Buchkarte des **Dr. Dietrich Steinkopff Verlages,** Darmstadt, bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 157 | März 1958 | Heft 1

Aus dem Anorganisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Adsorptionsvermögen und spezifische Oberfläche von Silikaten mit röhrenförmig gebauten Primärkristallen

Von W. Noll, H. Kircher und W. Sybertz

Mit 20 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Dezember 1957)

Die Objekte dieser Untersuchung sind die Silikate

$Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$	Chrysotil
$Ni_3(OH)_4[Si_2O_5]$	Garnierit
$Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$	Metahalloysit

Ihr gemeinsames morphologisches und strukturelles Kennzeichen ist, daß die Primärkristalle – bei der Asbestform des Chrysotiles, dem Chrysotilasbest, sind dies die Fibrillen der Faserbündel – röhrenförmigen Bau haben und daß die Rohrwandungen aus gebogenen Schichtpaketen der oben genannten Zusammensetzung aufgebaut sind[1]).

Dieses Bauprinzip entdeckten zuerst *Th. F. Bates, F. A. Hildebrand* und *A. Swineford* (1) am Metahalloysit (bzw. Halloysit) auf Grund eines elektronenmikroskopischen Studiums der Mikromorphologie dieses Minerales. *W. Noll* und *H. Kircher* (10–13) wiesen sodann mittels eines ausführlichen elektronenmikroskopischen, insbesondere stereoskopischen Beobachtungsmaterials nach, daß auch Chrysotil das gleiche morphologische Bild zeigt und eine ähnliche strukturelle Ausdeutung zuläßt. Gleichsinnig suchten *Th. F. Bates, L. B. Sand* und *J. F. Mink* (2) das „Telescop"-Phänomen am Chrysotil auszudeuten.

Auch für den Garnierit wiesen *W. Noll* und *H. Kircher* (14) röhrenförmigen Bau nach, womit sich Garnierit ebenso wie in seinem kristallchemischen Verhalten morphologisch als Äquivalent des Chrysotiles, also als Nickelchrysotil, darstellt.

Detaillierte röntgenographische Strukturanalysen, die unabhängig von zwei Seiten ausgeführt wurden [*H. Jagodzinski* u. Mitarb. (4, 5), *E. J. W. Whittaker* (18–21)], bestätigten schließlich, daß die Rohrwandungen der hohlzylindrischen Kriställchen aus gebogenen Schichtpaketen aufgebaut sind. Die Theorie der Röntgenstrahlenbeugung an zylindrischen Gittern erfuhr bei dieser Gelegenheit eine besondere Bearbeitung [*E. J. W. Whittaker* (23–26), *H. Jagodzinski, G. Kunze* (5)].

Für die elektronenmikroskopische Gestaltanalyse waren Chrysotil und Garnierit außer in der Form der Minerale auch als synthetische Präparate eingesetzt worden. Diese bildeten aus mehreren Gründen eine wertvolle Ergänzung des natürlichen Substrates: teils, weil sie, wie im Falle des Garnierites, sich durch größere Reinheit und Einheitlichkeit auszeichnen, teils, weil sie wie im Falle des Chrysotiles die Primärkristalle in einer wesentlich besser dispergierten oder doch dispergierbaren Form enthalten als das Naturprodukt.

Insbesondere aber erschwert das enorm hohe Verhältnis von Länge zu Durchmesser bei den Fibrillen des Chrysotilasbestes die morphologische Analyse im Elektronenmikroskop, während die Teilchendimensionen des synthetischen Chrysotiles und der übrigen Substanzen einer solchen Untersuchung durchaus angemessen sind (Tab. 1). Umgekehrt ist natürlich nur die lange Chrysotilasbestfaser ein geeignetes Objekt kristallstruktureller Analyse.

Tabelle 1

Durchschnittliche Dimensionierung (Größenordnung) der Primärkristalle von synthetischem Chrysotil und Garnierit, Halloysit und Chrysotilasbest

	Außendurchmesser	Länge
Chrysotil, synthet.	2×10^{-6} cm	$10 - 20 \times 10^{-6}$ cm[1])
Garnierit, synthet.	2×10^{-6} cm	$10 - 20 \times 10^{-6}$ cm
Halloysit, Mineral	5×10^{-6} cm	50×10^{-6} cm
Chrysotilasbest, Mineral	2×10^{-6} cm	10^{-1} bis 10^{1} cm[2])

[1]) Als Silikate mit Schichtgitterstruktur wird man Chrysotil, Garnierit und Metahalloysit – wie auch Halloysit – zur Gruppe der Phyllosilikate im kristallchemischen System der Silikate stellen. Sie nehmen aber in dieser Gruppe insofern eine Sonderstellung ein, als bei ihnen nicht, wie bei allen anderen Phyllosilikaten, dem Schichtengitterbau ein blättchenförmiger Habitus entspricht; vielmehr zeigen sie infolge der rohrartigen Biegung der Schichtpakete nadeligen bis faserigen Habitus, wie er sonst vorwiegend den Inosilikaten eigen ist. Diese Besonderheit sollte in der Systematik der kristallisierten Silikate zum Ausdruck gebracht werden. Es wird daher vorgeschlagen, die zur Diskussion stehenden Silikate als „*Solenosilikate*" zu kennzeichnen ($\sigma\omega\lambda\acute{\eta}\nu$ die Röhre) und diese zunächst noch kleine Gruppe als Untergruppe den Phyllosilikaten anzugliedern.

[1]) Unter besonderen Bedingungen gelang es, die Längenmaße des synthetischen Chrysotiles bis auf etwa 10^{-1} cm zu steigern [*W. Noll* (9)].

[2]) Diese Angabe entspricht den Längenmaßen des Chrysotilasbestes im Faserbündel; bezogen auf die Einzelfibrille setzt sie voraus, daß diese einheitlich das ganze Faserbündel durchsetzt. Wie später gezeigt werden wird, ist denkbar, daß diese Voraussetzung nicht immer erfüllt ist.

Im Hinblick auf diese Dimensionierung der Primärkristalle stellen sich also synthetischer Chrysotil, Garnierit und Halloysit als hochdisperse kolloide Phasen dar, deren Teilchen Kapillarstruktur haben. Zum Unterschied von allen bisher bekannten Systemen sind die Kapillarräume ihrer Primärkristalle durch die hohlzylinderförmige Gestalt geometrisch definiert. Dies reizte uns zu einer vergleichenden Untersuchung der spezifischen Oberfläche, die einerseits aus der Teilchenstereometrie auf Grund elektronenmikroskopischer Analyse, andererseits aus Adsorptionsmessungen zu ermitteln versucht wurde.

Material

a) Synthetischer Chrysotil

Synthetischer Chrysotil wurde hergestellt, indem Wasserglaslösung, Natronlauge und Magnesiumchloridlösung in solchem Verhältnis, daß auf 3 Mg-Atome 2 Si-Atome kamen und Na und Cl äquivalent waren, bei Normaltemperatur unter kräftigem Rühren vereinigt und sodann im Autoklaven 8 Stunden auf 300 °C unter dem Druck des gesättigten Wasserdampfes, d. h. bei dieser Temperatur 87 atü, erhitzt wurden. Um absolut saubere Präparate zu erhalten, war der Autoklav mit einem Silbereinsatz ausgerüstet. Nach beendeter Reaktion wurde die gelartige Fällung bis zur Cl′-Freiheit gewaschen und bei 200 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die erhaltenen Präparate waren stets völlig durchkristallisiert. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme des hier verwendeten Präparates (Mg 260) gibt Abb. 1 wieder. Sie zeigt die relativ kurzen, rohrartigen Kriställchen, die gelegentlich, dank ihrer Kürze, auch senkrecht stehen, so daß man direkt in den zylindrischen Hohlraum hineinschauen kann. Die Dispergierung ist im allgemeinen gut; großenteils liegen die Teilchen als Einzelindividuen frei, Aggregate sind relativ locker, zeigen jedenfalls keine Bündelung im Sinne fester Verwachsung parallel orientierter Nadeln oder Fasern. Eine öfter zu beobachtende Querunterteilung der Individuen ist die Folge des Elektronenbombardements während der Aufnahme (13). Über Röntgendiagramm, Entwässerungsverhalten, optische Daten ist ausführlich früher bereits berichtet worden [*W. Noll* (9)].

b) Synthetischer Garnierit

Synthetischer Garnierit wurde analog dem bei der Synthese von Chrysotil angewendeten Verfahren aus Wasserglaslösung, Natronlauge und Nickelsulfatlösung gewonnen. Temperatur, Druck und Dauer der Erhitzung waren die gleichen wie dort.

Abbildung 2 gibt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des für die folgenden Untersuchungen benutzten Präparates Ni 109 wieder. Die morphologische Übereinstimmung mit dem Chrysotilpräparat ist evident. Das gilt für alle Einzelheiten des Baues der rohrartigen Primärkristalle und ihre Erscheinungsweise im elek-

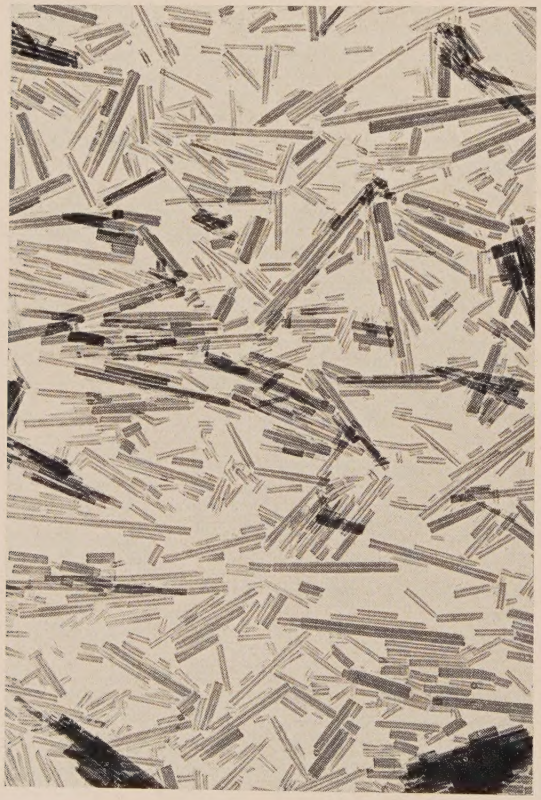


Abb. 1. Synthetischer Chrysotil. Vergrößerung elektronenmikroskopisch 15000fach, lichtmikroskopische Nachvergrößerung 2,5fach

Abb. 2. Synthetischer Garnierit, Vergrößerung elektronenmikroskopisch 15000fach, lichtmikroskopische Nachvergrößerung 2,5fach

tronenmikroskopischen Bild. Auch Dispergierung und Aggregation der Teilchen entsprechen denen des Chrysotilpräparates.

skopie erwies sich eine im folgenden noch näher beschriebene Dispergierung in Vaseline unter dem Einfluß der Wechselstromfrequenz insofern als brauchbar,

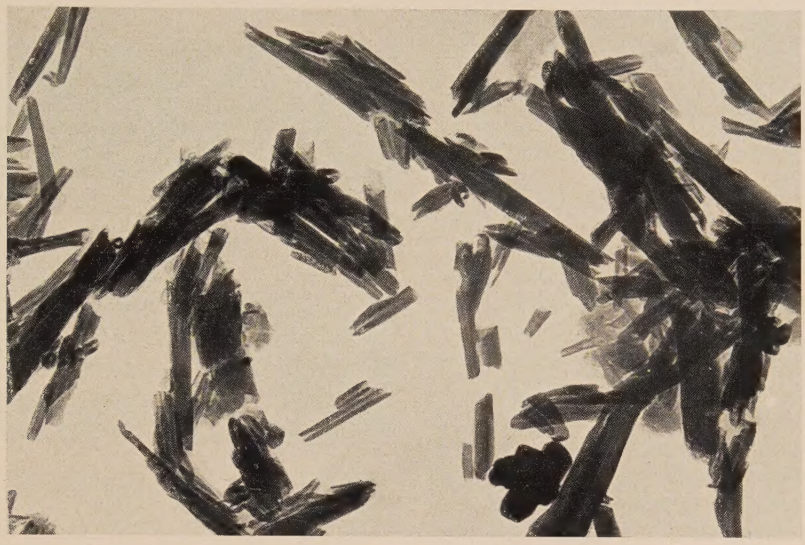


Abb. 3. Metahalloysit, aus Halloysit, Djebel Debar, Algier.
Vergrößerung elektronenmikroskopisch 15000fach, lichtmikroskopische Nachvergrößerung 2,5fach

c) Metahalloysit

Metahalloysit geht aus Halloysit bereits bei Temperaturen um 50°C durch Wasserabgabe hervor. Natürlicher Halloysit, der im Elektronenmikroskop bestrahlt oder zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen vorerhitzt wird, ist also stets bereits in Metahalloysit umgewandelt.

Nach *Bates* c. s. (1) haben die Primärteilchen von Halloysit wie die der vorerwähnten Präparate Röhrchengestalt. Bei der Umwandlung in Halloysit treten in der Rohrwand, bedingt durch die Wasserabgabe des Gitters, so starke Spannungen auf, daß die Röhrchen nur teilweise erhalten bleiben, zum guten Teil aber aufplatzen. Abbildung 3 läßt erkennen, daß auch der von uns hier untersuchte Halloysit von Djebel Debar, Algier, nur zum Teil aus röhrenförmigen Kriställchen aufgebaut ist.

Das morphologische Bild des Metahalloysits ist also wesentlich uneinheitlicher als das des Chrysotils und Garnierites: zylindrische Formen der Teilchen wechseln mit rinnen- bzw. leistenartigen, die sich im Verlauf der Halloysit → Metahalloysit-Umwandlung bilden; ferner erscheinen die zylindrischen Kriställchen bei weitem nicht so gleichmäßig ausgebildet wie die des Chrysotiles und Garnierites, sowohl was Durchmesser und Wandstärke verschiedener Kriställchen, als auch was Durchmesser und Wandstärke in ein und demselben Teilchen betrifft.

d) Chrysotilasbest

Als natürlichen Chrysotilasbest zogen wir vergleichshalber Material aus einem Vorkommen von New South Wales, Süd-Australien, heran, das bereits bei allen unseren bisherigen Untersuchungen über den Asbest als Objekt gedient hatte.

Die Faserlänge in dem Mineralblock betrug etwa 8 cm, der Durchmesser der Einzelfibrillen lag zwischen etwa 200–300 Å. Die Zerteilung der Faserblöcke und Bündel in die Fibrillen ist wie bei allen Naturasbesten sehr schwierig. Für die Zwecke der Elektronenmikro-

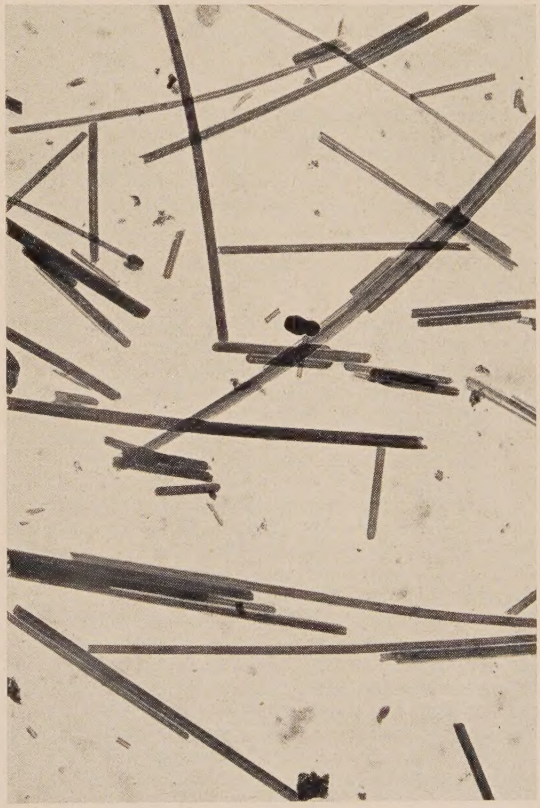


Abb. 4. Chrysotilasbest, New South Wales, Südaustralien, Vergrößerung elektronenmikroskopisch 15000fach, lichtmikroskopische Nachvergrößerung 2,5fach. Ausschnitt mit ungewöhnlich guter Dispergierung

als eine starke Verkürzung der Fasern erzielt und die Aufteilung der Bündel so weit getrieben werden konnte, daß wenigstens hin und wieder in Ausschnitten von Gesichtsfeldgröße ein hoher Prozentsatz von Einzelfibrillen darstellbar war. Abbildung 4 zeigt ein solches Ergebnis, bei dem gelegentlich eine so starke Verkürzung der Fibrillen zu beobachten ist, daß die Bruchstücke in Form und Habitus den Primärkriställchen des synthetischen Chrysotiles gleichen. Für makropräparative Zwecke, etwa zur Vorbereitung von Adsorptionsmessungen, reichte diese Dispergierungsmethode nicht aus.

Abb. 4 läßt zugleich die geringere Reinheit des Naturasbestes, verglichen mit dem synthetischen Chrysotilpräparat, erkennen.

Aus der vorstehenden Diskussion ergibt sich, daß von den vier herausgestellten Materialien die Präparate von synthetischem Chrysotil und Garnierit sich durch besondere Einheitlichkeit, Reinheit und Gleichmäßigkeit der Gestalt der Primärteilchen auszeichnen. Sie wurden dadurch insofern Schwerpunkte der folgenden Untersuchungen, als an ihnen geometrische Vermessungen auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Adsorptionsmessungen und Vergleiche dieser Ergebnisse durchführbar erschienen. Metahalloysit läßt wegen der Variabilität in der Teilchenform, Chrysotilasbest wegen der Dispergierungsschwierigkeiten eine gleich vollständige Behandlung nicht zu.

Zur elektronenmikroskopischen Methodik

Mit Hilfe eines *Siemens*-Übermikroskopes Typ 113 a AP 3 wurden die Präparate bei 15000facher Vergrößerung aufgenommen.

Zur Dispergierung und Vorbereitung der Präparate für die Aufnahmen wurde wie folgt verfahren.

Die Substanzen wurden in der Wärme in Vaseline eingetragen, mit dem Finger darin verrieben, sodann in ein kleines V2A-Gefäß von Wägegläschenform eingefüllt und hierin mit Hilfe eines Vibro-Mischers der Firma *Bopp & Reuther* unter der Frequenz des Wechselstromes (50 Hz) dispergiert. Zur Heizung stülpte man über das V2A-Gefäß einen elektrischen Ofen. Unter Fortführung der Vibration – zur Fixierung des Dispergierungszustandes – wurde die Vaseline-Substanz-Mischung sodann erstarren gelassen. Die gewonnene feste Dispersion wurde in dünnster Schicht auf den in üblicher Weise mit Collodiumfolie belegten Objektträger aufgebracht. Dies geschah derart, daß man die Dispersion auf einen Glasobjektträger fein ausstrich und sodann die mit Folien bezogenen Objektträgersiebe auf den Ausstrich aufdrückte (Abb. 5). Dabei befanden sich die Siebe in einer Metallfassung, mit deren Hilfe sie auch wieder abgehoben werden konnten. Die so beschickten Objektträger wurden in Petrischalen gestellt, die mit einem Ablauf versehen waren. In die Petrischalen wurde Petroläther oder Xylol so vorsichtig eingebracht, daß die Präparate keinen Schaden erleiden konnten. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und zur endgültigen Entfernung der Vaseline etwa 3- bis 6mal erneuert, was 3 bis 6 Stunden in Anspruch nahm. Nach Abtrocknen der Lösungsmittelreste waren die Präparate sodann aufnahmebereit.

Zur Vermessung wurden die Aufnahmen um das 8fache, also auf insgesamt 120000fache Vergrößerung nachvergrößert. Länge,

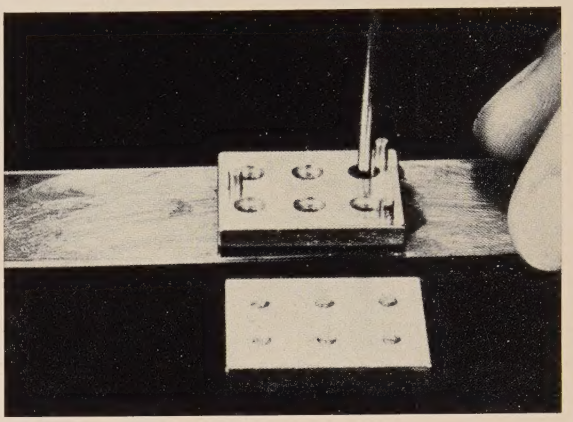


Abb. 5. Aufbringen der Substanz auf den elektronenmikroskopischen Objektträger. Vorn der Halter mit sechs siebartigen Objektträgern; dahinter: Halter ist um 180° gedreht auf den Präparatausstrich gelegt worden, auf den die Objektträger mit dem von oben geführten Stäbchen aufgedrückt werden.

Außen- und Innendurchmesser wurden mit Lupe und Präzisionsmaßstab ausgemessen. Die Statistik wurde über 1000 Teilchen ausgedehnt.

Als Fehlerquellen bei der Vermessung müssen gelten: der subjektive sowie der durch die Abbildungsunschärfe bedingte Ablesungsfehler, der maximal etwa 0,2 mm, entsprechend rund 17 Å, ausmachen kann, sowie eine in der Vergrößerungsangabe liegende Unsicherheit, die zu ca. 5% angesetzt werden kann. Dabei wurden die Vergrößerungen in der folgenden Weise ermittelt.

In einem dünnen Platinblech von der Größe der im Elektronenmikroskop gebräuchlichen Platindüsen waren zentral eine 30-μ-Bohrung, in ihrer nächsten Nachbarschaft ein Kranz von 7 weiteren Bohrungen mit dem Durchmesser 2–5 μ angebracht worden[2]). Zur Bestimmung der Vergrößerung wurde zunächst die 30-μ-Bohrung lichtmikroskopisch vermessen. Sodann wurde im Elektronenmikroskop bei kleinster Vergrößerung die Zentralbohrung zusammen mit einigen der kleineren Bohrungen abgebildet und auf Grundlage der lichtoptisch ermittelten Größe der Zentralbohrung die der „Satelliten" ermittelt. Durch stufenweise Anwendung dieses Prinzips konnte die Vergrößerung über den gesamten Bereich der elektronenmikroskopischen Abbildung gemessen werden.

Teilchen-Stereometrie und Statistik

Die Ergebnisse der Vermessung von Länge, Innen- und Außendurchmesser sowie Wandstärke der Teilchen des synthetischen Chrysotilpräparates sind in den Abbildungen 6 bis

[2]) Die Bohrungen wurden freundlicherweise von der Firma *W. C. Heraeus*, Hanau, mit Hilfe eines Elektronenstrahles hergestellt.

9 dargestellt, derart, daß, wie bei Kornverteilungsdiagrammen, die Beziehung zwischen Häufigkeit und Lineardimension zu

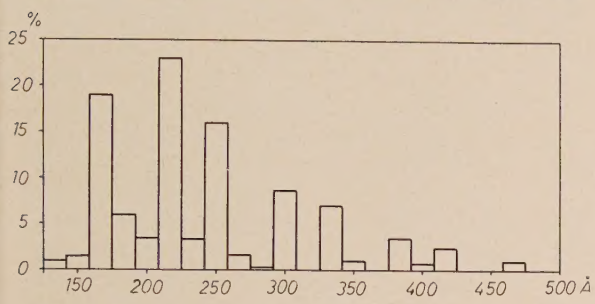


Abb. 6. Verteilungsdiagramm der Außendurchmesser im synthetischen Chrysotilpräparat

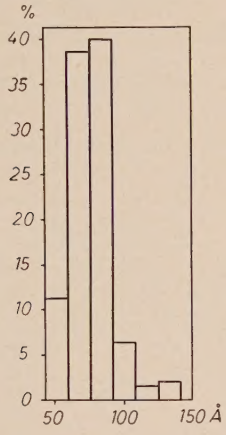


Abb. 7. Verteilungsdiagramm der Innendurchmesser im synthetischen Chrysotilpräparat

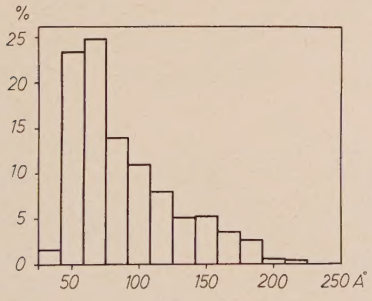


Abb. 8. Verteilungsdiagramm der Wandstärken im synthetischen Chrysotilpräparat

ersehen ist. Es fällt die relativ geringe Schwankung der Innendurchmesser, verglichen mit der wesentlich größeren Schwankungsbreite der Außendurchmesser, auf. Kennzeichnend für die Verteilung sowohl bei Außendurchmesser wie Wandstärke, als auch bei den Innendurchmessern ist ein Steilabfall nach geringen, ein sanftes Abklingen nach höheren Werten hin. Den größten Schwankungsbereich weist die Länge der Teilchen auf.

E. J. W. Whittaker (22) hat für einen natürlichen Chrysotilasbest aus röntgenographischen Daten die Dimensionen der Fibrillen abgeleitet. Ausgangspunkt

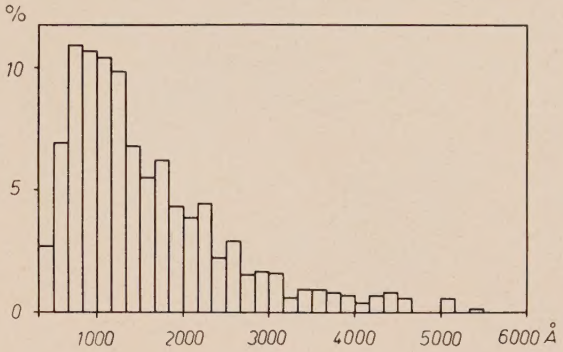


Abb. 9. Verteilungsdiagramm der Längen im synthetischen Chrysotilpräparat

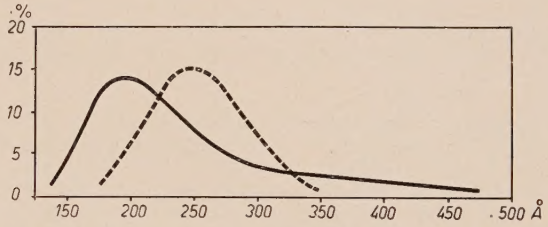


Abb. 10. Verteilungskurve für den Außendurchmesser in einem natürlichen Chrysotilasbest nach *Whittaker* (-------) und Ausgleichskurve von synthetischem Chrysotil nach Abb. 6 (———)

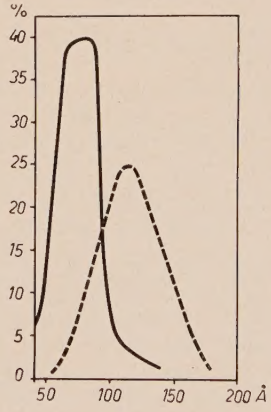


Abb. 11. Verteilungskurven für den Innendurchmesser in einem natürlichen Chrysotilasbest nach *Whittaker* (-------) und Ausgleichskurve von synthetischem Chrysotil nach Abb. 7 (———)

dieser Rechnung ist die Intensitätsverteilung in den 0 kl-Reflexen 011, 013, 031, 033, 060 und 062. Die ermittelten Verteilungskurven für den Außen- und Innendurchmesser sind in Abbildung 10 und 11 den Ausgleichskurven gegenübergestellt, die sich aus unseren

Messungen am synthetischen Chrysotil ergaben. Der Kurvencharakter für beide Präparate ist der gleiche und gekennzeichnet durch wesentlich geringere Variationsbreite der Werte beim Innen- im Vergleich zum Außendurchmesser. Bei beiden Größen sind die Werte

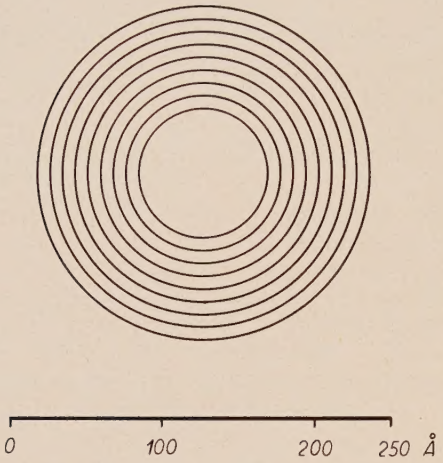


Abb. 12. Schema eines Rohrquerschnittes des „häufigsten" Teilchens von synthetischem Chrysotil

des synthetischen Präparates kleiner als die des natürlichen Chrysotilasbestes. Das Häufigkeitsmaximum für den Innendurchmesser unseres synthetischen Präparates liegt um rund 85 Å, das des natürlichen Asbestes von *Whittaker* bei etwa 110 Å; die entsprechenden Werte für den Außendurchmesser sind rund 215 gegen 260 Å. Die Übereinstimmung erscheint im Hinblick auf die Verschiedenartigkeit der verwendeten Methoden sowie auf Schwankungen, die ohnehin sowohl bei verschiedenen Präparierungen des synthetischen Materials wie in verschiedenen Vorkommen des Chrysotilasbestes zu erwarten sind, interessant.

Die genauen numerischen Werte, die sich für die Dimensionen eines „häufigsten" Einzelteilchens und eines „mittleren" Einzelteilchens von synthetischem Chrysotil und Garnierit ergeben, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus der Wandstärke wurde unter Berücksichtigung des Schichtebenenabstandes von 7,3 Å die Zahl der gebogenen Schichtpakete in der Wand errechnet. Die mittleren Einzelteilchen von synthetischem Garnierit haben eine dünnere Wand als die des synthetischen Chrysotiles, während die häufigsten Teilchen beider Präparate praktisch gleich aufgebaut sind. Die mittleren und häufigsten Teilchen kann man sich demnach gemäß den Schemata der Abbildungen 12 und 13 aufgebaut vorstellen, die einen Schnitt senkrecht zur Achse der Röhrchen wiedergeben. Abbildung 14 gibt vergleichshalber das Aufbauschema für den Chrysotilasbest *Whittakers* wieder.

Wenn man, wie früher bereits ausgeführt (11), die Krümmung der Schichten in der Rohrwand dadurch erklärt, daß die miteinander verwachsenen Schichten des Metallhydroxydes und des Si_2O_5-Netzes in ihrer Maschengröße nicht genau aufeinander pas-

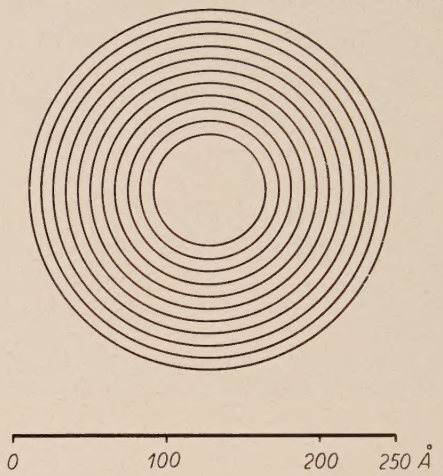


Abb. 13. Schema eines Rohrquerschnittes des „mittleren" Teilchens von synthetischem Chrysotil

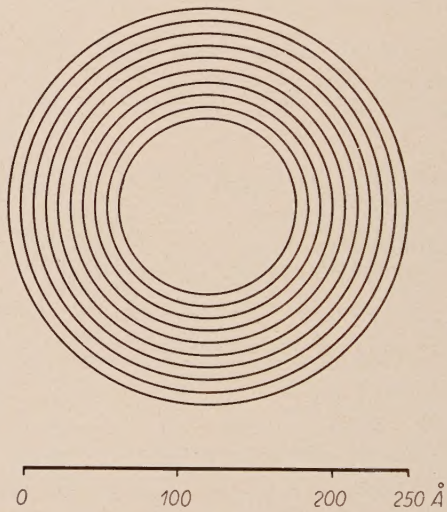


Abb. 14. Schema eines Rohrquerschnittes von Chrysotilasbest nach *Whittaker*

sen und die bei der Verwachsung auftretende Spannung durch Krümmung kompensieren, so läßt sich bei bekannten Dimensionen dieser Netze der Krümmungsradius der Schichtpakete errechnen, der theoretisch zu erwarten wäre. Dies gibt für Chrysotil rund $2\,r = 125$ Å. Das Schichtpaket, das diesen Krümmungsradius hat, liegt nicht in der Mitte der Rohrwand, sondern zentral verschoben, d. h. die Zahl der Schichtpakete mit größerem Krümmungsradius als dem theoretischen ist größer als die Zahl derjenigen

mit kleineren Werten. Eine nicht vollständige Kompensation der Spannungen, die bei der Verwachsung von Schichten zu Schichtpaketen auftreten, ist also häufiger als eine Überkompensation derselben.

Unter der Annahme ideal zylindrischer Gestalt wurden aus den metrischen Daten Oberfläche und Gewicht des „mittleren" Einzelteilchens berechnet. Die Dichte des synthetischen Chrysotiles wurde zu 2,5, die des Garnierites mit 3,18[3]) eingesetzt.

Aus diesen Zahlen ist schließlich die Zahl der Teilchen pro Gramm sowie die spezifische Oberfläche ermittelt worden, die für beide Substanzen praktisch gleiche Werte (101 bzw. 103 m^3/g) ergibt.

Tabelle 2

Ergebnisse der Teilchen-Vermessung und Statistik

	synthetischer Chrysotil	synthetischer Garnierit
Maße des „häufigsten" Teilchens		
Innendurchmesser $2r_i$	83,5 Å	84 Å
Außendurchmesser $2r_a$	217 Å	216 Å
Wandstärke $r_a - r_i$	67 Å	66 Å
Zahl der Schichten in der Wand	~ 9	~ 9
Maße des „mittleren" Einzelteilchens		
Länge	1560 Å	1410 Å
Innendurchmesser $2r_i$	73 Å	89,5 Å
Außendurchmesser $2r_a$	239 Å	218 Å
Wandstärke $r_a - r_i$	83 Å	64,5 Å
Zahl der Schichten in der Wand	~ 11	~ 9
Oberfläche	$1{,}61 \cdot 10^{-10}$ cm^2	$1{,}42 \cdot 10^{-10}$ cm^2
Gewicht	$0{,}16 \cdot 10^{-15}$ g	$0{,}14 \cdot 10^{-15}$ g
Zahl der Teilchen pro g	$6{,}3 \cdot 10^{15}$	$7{,}35 \cdot 10^{15}$
Oberfläche pro g	101 m^2/g	103 m^2/g

BET-Messungen

Als Gegenmethode zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche wurde die Stickstoffadsorption und ihre Auswertung nach *Brunauer, Emmett* und *Teller* herangezogen. Es wurden die Adsorptionsisothermen des Stickstoffs bei 90,03 °K für synthetischen Chrysotil und Garnierit sowie für Metahalloysit gemessen (Abb. 15). Ihre graphische Auswertung nach BET enthält Abb. 16.

[3]) Die Dichte des synthetischen Garnierites wurde pyknometrisch bestimmt. Durch Extrapolation einer Kurve, die *A. N. Winchell* (Elements of optical mineralogy, 1951 II, S. 380) für die Abhängigkeit der Dichte von der Zusammensetzung der Mischkristalle

$$Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]\text{-}(NiFe)_3(OH)_4[Si_2O_5]$$

aufgestellt hatte, ergab sich ein Wert von 3,1.

Es errechnen sich die folgenden spezifischen Oberflächen nach BET, denen die aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen gemessenen Werte gegenübergestellt sind.

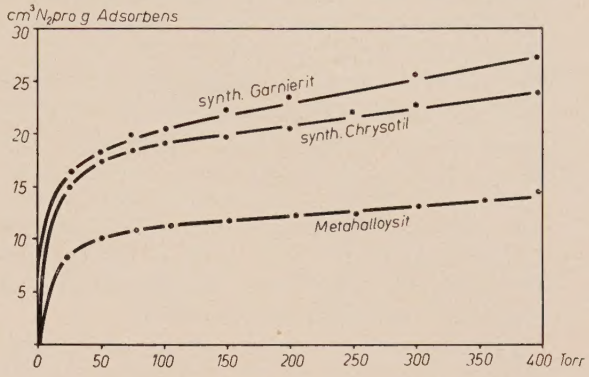


Abb. 15. N_2-Adsorptionsisothermen bei 90,03 °K von synthetischem Chrysotil und Garnierit, sowie Metahalloysit

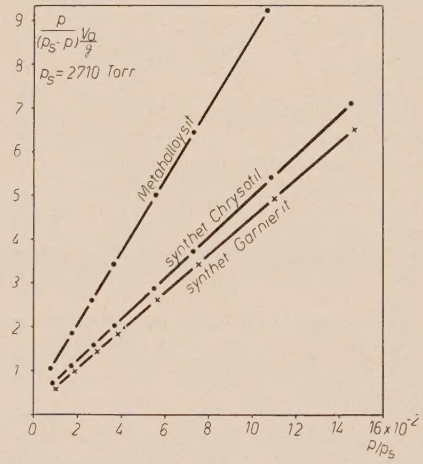


Abb. 16.
Graphische Auswertung von Abb. 15 nach BET

Tabelle 3

Spezifische Oberflächen

Spezif. Oberfläche	Halloysit	synth. Chrysotil	synth. Garnierit
nach BET	64 m^2/g	110 m^2/g	125 m^2/g
nach elektronenmikroskopischer Auswertung	—	101 m^2/g	103 m^2/g

Die Übereinstimmung erscheint im Hinblick auf die Fehlermöglichkeiten, die beide Methoden in sich tragen, gut. Die Erfahrung, daß die BET-Werte höher liegen als die aus geometrischen Messungen errechneten Daten, wurde auch an ganz anderen Systemen [aktive Ruße nach *U. Hofmann* c. s. (3)] gemacht.

Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beweis für die Kapillarstruktur der Primärteilchen unserer Präparate. Würden diese keine Hohl-, sondern Vollzylinder darstellen, so ergäbe sich rechnerisch für Chrysotil eine spezifische Oberfläche von nur 72, für Garnierit von 58 m^2/g.

Dem BET-Wert für Halloysit kann kein Wert gegenübergestellt werden, der sich aus elektronenmikroskopischen Messungen ableitet, da die Primärteilchen dieses Minerals keine einheitliche geometrische Gestalt haben. Der im allgemeinen wesentlich größere Rohrdurchmesser läßt jedoch sinngemäß eine kleinere spezifische Oberfläche als bei Chrysotil und Garnierit erwarten.

Eine besondere Situation ergab sich schließlich bei dem Versuch, BET-Werte an natürlichem Chrysotilasbest zu messen. Übereinstimmend mit *Young* und *Healey* (27) sowie *Pundsack* (16) stellten wir zunächst fest, daß die nach BET gemessene Oberfläche des Asbestes sehr von der Art der mechanischen Vorbereitung der Probe abhängt.

Chrysotilasbest des hier verarbeiteten Vorkommens wurde durch Schaben mit einer Rasierklinge senkrecht zur Faserrichtung in kleine Faserblöckchen zerlegt. Diese wurden durch 24stündiges Schütteln in n/100 Ammoniakwasser dispergiert, hernach filtriert und bei 200 °C getrocknet. Der BET-Wert war sehr niedrig und schwankte bei verschiedenen Proben zwischen 10 und 20 m^2/g. Das Elektronenmikroskop zeigte, daß die Präparate noch ganz überwiegend aus dicken Faserbündeln bestanden.

Es wurden nun kräftigere maschinelle Dispergierverfahren angewandt, wobei im Prinzip stets äthanolische Suspensionen eingesetzt wurden. Die BET-Werte stiegen dabei an.

Als wirksamstes Gerät erwies sich ein „Starmix", in dem bei bis zu 30 Minuten langer Behandlung die Präparate ausweislich der BET-Werte in zunehmendem Maße dispergiert wurden. Darüber hinaus brachte eine Fortsetzung der Behandlung keine Steigerung des BET-Wertes mehr, im Gegenteil sogar ein schwaches Abfallen. Durch Erhitzen des dispergierten Materials auf 425 °C konnte übereinstimmend mit Beobachtungen von *Young* und *Healey* (27) im allgemeinen noch eine Steigerung des BET-Wertes erreicht werden. Folgende Versuchsreihe an ein und derselben Asbestprobe zeigt diese Phänomene:

Tabelle 4

Steigerung der BET-Werte von natürlichem Chrysotilasbest durch Dispergierung und Erhitzung

Dispergierung	BET-Wert m^2/g	BET-Wert nach Erhitzung m^2/g
Geschabte Faserpakete	10	—
15′ Starmix	31,5	40,2
30′ Starmix	40,0	—
45′ Starmix	37,5	58,0

Diese Zahlen sind allerdings keineswegs scharf reproduzierbar. In anderen Versuchen wurden bei halbstündiger gleichartiger Dispergierung desselben Asbestes Werte gegen 55 m^2/g erreicht. Ein russischer und ein kanadischer Chrysotil ergaben unter den gleichen Bedingungen 39 bzw. 40 m^2/g.

Der interessante Effekt, daß bei mehr als halbstündiger Dispergierung im Starmix der BET-Wert, wenn auch schwach, wieder abnahm, trat verstärkt in Erscheinung, wenn anschließend an die Starmix-Behandlung auf ein Ultra-Turrax-Gerät (*Jancke* und *Kunkel*) übergegangen wurde. Thermische Aktivierung gab hingegen wieder einen kräftigen Anstieg:

Chrysotilasbest, 1/2 h Starmix	53,5 m^2/g
ders., 2 h Ultra-Turrax	26 „
ders., sodann b. 420 °C erhitzt	49,5 „

Die elektronenmikroskopische Kontrolle der dispergierten Präparate lieferte die Erklärung für die geringe Höhe aller BET-Werte: selbst nach kräftigster Dispergierung wurde keineswegs eine völlige Zerteilung der Faserbündel in Fibrillen erreicht (Abb. 17). Auch war stets das Verhältnis von Länge zu Durchmesser um Größenordnungen höher geblieben als bei den Teilchen des synthetischen Chrysotiles.

Darüber hinaus lehrt der Versuch, daß durch zu lang fortgesetzte oder unzweckmäßige mechanische Behandlung die Hohl-

Abb. 17. Chrysotilasbest, New South Wales, nach $^3/_4$-stündiger Dispergierung in Äthanol mit einem Starmix. Vergrößerung 22000 fach

fasern deformiert und gequetscht werden, so daß an sich schon freigelegte Kanäle wieder geschlossen werden. Diese Deformationen werden jedoch durch Austreiben restlichen, in den Kapillaren festgehaltenen Wassers bzw. Alkohols wieder rückgängig gemacht; die Kapillaren werden geöffnet und vielleicht sogar aufgebläht, so daß die BET-Werte ansteigen.

Die auffallenden Unterschiede im Verhalten des synthetischen Chrysotiles und des natürlichen Chrysotilasbestes haben primär ihren Grund in der außerordentlich festen Verwachsung der Asbestfibrillen im Faserbündel. Diese Verwachsung muß derart sein, daß die interfibrillären Räume, die sich unter der Annahme $\pm$ runder Fibrillenquerschnitte ausbilden müßten, nicht oder nur teilweise zugänglich sind, eine Erscheinung, die am zwanglosesten durch die Art der Bündelung im Faserpaket zu erklären sein dürfte. Verdrillungen der Fibrillen bei der Bündelung,

Abb. 18. Versetzung von Röhren bzw. Fibrillen ergibt Absperrung der Kanäle

Versetzungen gegeneinander werden mit um so größerer Wahrscheinlichkeit dem Gas die Zugänglichkeit in die interfibrillären Kanäle erschweren, je länger die Faserbündel sind; ja, auch die intrafibrillären Hohlräume können, wie Abb. 18 schematisch zeigen soll, durch Versetzung der Fibrillen gegeneinander gesperrt werden. Damit erübrigt sich die etwas gezwungen erscheinende Vorstellung *Whittakers* (22), daß die Röhrchen durch Stücke gebogener Schichtpakete verstopft seien.

Man kann hiernach keinesfalls die Tatsache, daß am Chrysotilasbest nicht die gleichen spezifischen Oberflächen gemessen werden können wie am synthetischen Chrysotil, als Beweis gegen den Kapillarbau der Asbestfibrillen anführen. Aus den gleichen Gründen dürfte es auch unmöglich sein, aus den *Pundsack*schen Messungen der Dichte des Asbestes in trockenem und durchfeuchtetem Zustand (17) Schlüsse auf sein Kapillarvolumen zu ziehen.

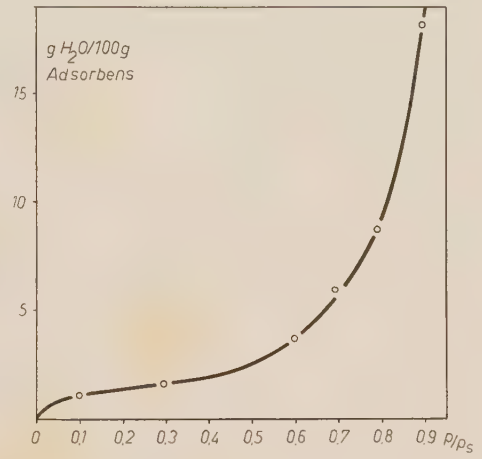


Abb. 19. H_2O-Dampf-Adsorptionsisothermen bei 20°C am synthetischen Chrysotil

Adsorption und Kapillarkondensation von Wasserdampf

Die Messungen wurden durch Aufnahme einer Adsorptionsisotherme von Wasserdampf an synthetischem Chrysotil ergänzt (Abb. 19). Dazu wurde das bei 200°C getrocknete Präparat in Wasserdampfatmosphäre verschiedener Tension bei 20°C bis zur Gewichtskonstanz exponiert. Die H_2O-Tension wurde mittels Schwefelsäure-Wasser-Gemischen eingestellt.

Die Adsorptionsisotherme hat wie üblich S-förmigen Verlauf, ist jedoch durch einen

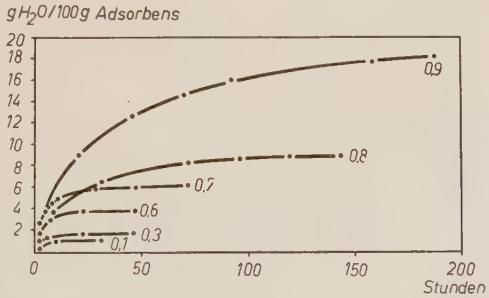


Abb. 20. Geschwindigkeit der H_2O-Dampfaufnahme durch synthetischen Chrysotil bei 20°C und verschiedenem p/p_s

sehr starken Anstieg ab etwa $p/p_s = 0{,}6$ gekennzeichnet.

Unter Ansetzung einer Flächenbeanspruchung für das H_2O-Molekül von 10,8 Å^2 (6) errechnet sich aus den Maßen der Chrysotilteilchen, daß ein monomolekularer Wasserfilm einer Aufnahme von rund 3 g H_2O je 100 g Substanz entspricht. Das ist ein Wert, der in der Adsorptionsisotherme bei etwa $p/p_s = 0{,}6$ erreicht wird.

Darüber hinaus beginnt der Bereich der Mehrschichtenadsorption, dem sich, nach dem starken Anstieg der Adsorptionsisotherme zu schließen, zu einem erheblichen Anteil Kapillarkondensation überlagern dürfte. Dies wird bekräftigt durch die Tatsache, daß mit steigendem p/p_s die bis zur Erreichung der Sättigung notwendige Zeit stark ansteigt (Abb. 20).

Mit Hilfe der *Thomson*schen Gleichung läßt sich errechnen, bei welchen Wasserdampfpartialdrucken in den engsten, *intra*kristallinen, in dem synthetischen Chrysotilpräparat vorkommenden Hohlräumen Kapillarkondensation stattfindet. Da die engsten Röhrchen einen Innendurchmesser von rund 40 Å haben, muß die Kapillarkondensation bei $p/p_s = 0{,}6$ beginnen. Tatsächlich steigt die Isotherme von diesem Wert aus deutlich an. Man wird hieraus schließen dürfen, daß es außerdem in nennenswertem Umfange nicht *inter*kristalline Kapillarräume gibt, die den kleinsten Durchmesser von etwa 40 Å wesentlich unterschreiten.

Andererseits ergibt sich aus einer gleichartigen Rechnung, daß die Füllung der weitesten intrakristallinen Kapillaren ($2\ r_i = 230$ Å), die das synthetische Präparat aufweist, bei einem p/p_s-Wert von 0,9 beendet ist. Der Bereich von $p/p_s = 0{,}6$–$0{,}9$ umfaßt also die intrakristalline Kapillarkondensation, darüber hinaus aber auch interkristalline Kondensationen, deren Beteiligung sich daraus ergibt, daß der intrakristallin von dem gegebenen Präparat rechnerisch kondensierbaren Wassermenge von 4 g je 100 g Trockensubstanz eine tatsächlich sorbierte Menge von 14 g gegenübersteht. Bei p/p_s-Werten von über 0,9 dürfte die interkristalline Kapillarkondensation allein für den weiteren Isothermenverlauf verantwortlich sein.

Eine vergleichende Messung der bei $p/p_s = 0{,}9$ aufgenommenen Wassermengen in g H_2O/100 g Trockensubstanz lehrt für synthetischen Chrysotil, Halloysit, natürlichen Chrysotilasbest und Krokydolithasbest folgendes (alle Substanzen bei 120 °C getrocknet):

synthetischer Chrysotil	18,20 g/100 g
Halloysit, Djebel Debar	12,65 g/100 g
Chrysotilasbest, N.S.-Wales, geschabt	2,50 g/100 g
Krokydolithasbest, Südafrika < Din Sieb 80	2,18 g/100 g

Ganz klar setzen sich synthetischer Chrysotil und Halloysit mit ihren leicht zugänglichen Kapillaren gegenüber dem Chrysotilasbest ab, der in seiner Wasserdampfkapazität dem Krokydolithasbest gleicht, einem Asbesttyp also, dessen Fasern aus massiven, porenfreien Kapillarnadeln in dichtester Verwachsung aufgebaut sind (11).

Diese Befunde sind sinngemäß völlig in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der BET-Analyse und durch die besondere Art der Verwachsung und Bündelung in den Faserpaketen des Chrysotilasbestes zu erklären.

Zusammenfassung

Es wird eine Vermessung der röhrenförmigen Primärkristalle von synthetischem Chrysotil und Garnierit in elektronenmikroskopischen Aufnahmen vorgenommen. Die Teilchenstatistik des synthetischen Chrysotiles zeigt bemerkenswerte Analogien zu Werten, die *Whittaker* für natürlichen Chrysotilasbest röntgenographisch ableitete. Die spezifische Oberfläche ergibt sich bei Chrysotil zu 101, bei Garnierit zu 103 m^2/g.

BET-Messungen (N_2-Adsorption bei 90,03 °K) führen auf etwas höhere Werte für die spezifische Oberfläche, nämlich 110 bzw. 125 m^2/g. Sie sind damit ein weiterer Beleg für die Röhrchenstruktur der Primärkristalle der untersuchten Präparate, da unter der Annahme, daß die Teilchen vollzylindrisch sind, die spezifische Oberfläche nur 72 bzw. 58 m^2/g sein dürfte.

Die spezifische Oberfläche von Metahalloysit wird zu 64 m^2/g bestimmt. Ein Gegenwert aus elektronenmikroskopischen Daten ist nicht zu ermitteln, da die Teilchengestalt infolge häufiger Aufrollung der Röhrchen nicht genügend definiert ist.

Bei natürlichem Chrysotilasbest hängen die BET-Werte sehr stark von der Dispergierung der Probe ab. Sie können von ca. 10 m^2/g in kleinen Faserblöcken bis gegen 60 m^2/g emporgetrieben werden. Eine vollständige Aufteilung der fest verwachsenen Faserbündel in Fibrillen gelang jedoch nicht. Es muß angenommen werden, daß die intra- und interkristallinen Kapillarräume des Chrysotilasbestes infolge der besonderen Art der Bündelung, vielleicht auch Versetzungen der Fibrillen gegeneinander, dem Gas nicht zugänglich sind. Fortgesetzte mechanische Behandlung hat schließlich wieder ein Absinken der BET-Werte zur Folge, was als Effekt einer Deformierung der Röhrchen gedeutet wird. Durch Erhitzen und Austreiben der eingeschlossenen flüchtigen Anteile können die BET-Werte wieder kräftig gehoben, die Röhrchen also geöffnet werden.

Die Erscheinungen bei der Wasserdampfadsorption bei 20 °C stimmen mit diesem Bild überein. Die Adsorptionsisotherme zeigt einen steilen Anstieg in einem p/p_s-Bereich, in dem nach der *Thomson*schen Gleichung Kapillarkondensation in den intrakristallinen Hohlräumen der Primärteilchen zu erwarten ist.

Schrifttum

1) *Bates, Th. F., F. A. Hildebrand, A. Swineford,* Am. Min. **35**, 463 (1950).
2) *Bates, Th. F., L. B. Sand, I. F. Mink,* Science **111**, 512 (1950).
3) *Clauss, A., H. P. Boehm, U. Hofmann,* Z. anorg. Chem. **290**, 35 (1957)
4) *Jagodzinski, H., S. N. Bagchi,* N. Jahrb. Min. Monatshefte, **1953**, 97.
5) *Jagodzinski, H., G. Kunze,* N. Jahrb. Min. Monatshefte, **1954**, 95, 113, 137.
6) *Livingston, H. K.,* J. Colloid. Sci. **4**, 447 (1949).
7) *Noll, W.,* Kolloid-Z. **107**, 181 (1944).
8) *Noll, W.,* Angew. Chemie **57**, 90 (1944).
9) *Noll, W.,* Z. anorg. Chem. **261**, 1 (1950).
10) *Noll, W., H. Kircher,* Naturwiss. **37**, 540 (1950).
11) *Noll, W., H. Kircher,* N. Jahrb. Min., Monatshefte, **1951**, 219.
12) *Noll, W., H. Kircher,* Naturwiss. **39**, 158 (1952).
13) *Noll, W., H. Kircher,* Naturwiss. **39**, 188 (1952).
14) *Noll, W., H. Kircher,* Naturwiss. **39**, 233 (1952).
15) *Pidgeon, L. M., A. van Winson,* Canad. J. Res. **9**, 153 (1933).
16) *Pundsack, F. L.,* J. phys. chem. **59**, 892 (1955).
17) *Pundsack, F. L.,* J. phys. chem. **60**, 361 (1956).
18) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **8**, 571 (1955).
19) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **9**, 855 (1956).
20) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **9**, 862 (1956).
21) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **9**, 865 (1956).
22) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **10**, 149 (1957).
23) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **7**, 827 (1954).
24) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **8**, 261 (1955).
25) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **8**, 265 (1955).
26) *Whittaker, E. J. W.,* Acta crystall. **8**, 726 (1955).
27) *Young, G. J., F. H. Healey,* J. phys. chem. **58**, 881 (1945).

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai (Japan)

Crystallinity of Silica Gel Revealed on the Heat Capacity Curve at Moderately Higher Temperature

By Tsutomu Takamura)*

With 8 figures and 1 table

(Received December 17, 1957)

Introduction

Although various studies have been made on the crystallographic structure of silica gel, it seems no definite view has been given on whether amorphous or crystalline. Amorphous form was reported by *Warren* (1) and *Sakai* (2) and cristobalite or tridymite form by *Krejci* (3) and *Dubrovo* (4).

In the aqueous solution the just gelated SiO_2 contains much quantities of water. The rigid gel is obtained by drying the jelly-like gel above 400°K. Since the construction changes during the irreversible dehydration process, and the gradual transformation proceeds even in the rigid gel, opposite results may be expected in the case where the gel state differs from each other.

The crystallographic analysis of silica has been made by means of the density or the Röntgen-ray analysis. However, difficulties lie in applying these methods to such dispersed system as silica gel because of the problem of wettability or small angle scattering. Thus, another direct method is preferable for this purpose. The heat capacity method is advantageous because of the following reasons: 1) Each modification of silica, i. e. quartz, tridymite or cristobalite, has transition points and each point lies in the temperature range from 350°K to 850°K. 2) The rate of transformation is rapid, and during the course moderate quantity of latent heat is absorbed or liberated. 3) Although the heat capacity of dispersed system differs also from that of bulk phase, the quantity of the latent heat overcomes this effect (5, 6).

Since silica gel almost loses the adsorptive power when annealed above 1100°K (2, 7) and crystallizes to cristobalite or tridymite when annealed above 1400°K (2, 8, 9, 10), the presence of microcrystalline is supposed in the actual commercial silica gel as suggested by *Carman* (11). On the other hand, the adsorptive properties of silica gel are strongly changed depending on the procedure of the preparation. Are there some relations between the adsorptive properties and the crystallinity?

In the present investigation, are chosen two commercial silica gels whose figures of adsorption isotherm of benzene are entirely different from each other. The cristallinity was examined by measuring the heat capacity curve for each specimen obtained by annealing the samples at various conditions, and the crystallinity was compared with the adsorptive capacity for each specimen by measuring adsorption isotherm of benzene.

*) Present Adress: Mazda Laboratory, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd. Kawasaki (Japan).

Experimental

Materials. Two commercial silica gels, sample *A* and sample *B*, were used. Sample *A* was offered by Takeda Chemical Industry Co., Ltd. and sample *B*, by Wako Pure Chemical Industry Co., Ltd. These samples were analysed by the usual method after drying at 330°K for 25 hours. The chemical composition is as follows: Sample *A*, SiO_2 97, Na_2O 1, H_2O 1.5, Fe_2O_3 trace; sample *B*, SiO_2 95, Na_2O 1, H_2O 4, Fe_2O_3 trace, in weight per cent, respectively.

Benzene was purified by drying the guaranteed reagent with metallic sodium and distilling twice in vacuo.

Ignition of Gel. Both the samples were crushed thoroughly with an agate mortar and screened to 50–150 mesh. The screened sample was taken in an unglazed porcelain boat and annealed in a vacuum electrical furnace. The annealing conditions of these samples are summarized in table 1. When the annealing was finished for desired time, the sample being stood in the furnace was cooled to room temperature in 30 minutes. The specific heat and the adsorption isotherm were measured for each specimen thus obtained.

Table 1

The annealing condition of silica gel

Sample	Specimen	Annealing temperature, °K	Annealing time hours
A	I	630 ± 5	5
	IX	1350 ± 20	5*)
B	II	630 ± 5	5
	III	873 ± 10	2
	IV	873 ± 10	5
	V	873 ± 70	10
	VI	1073 ± 10	2
	VII	1073 ± 10	5
	VIII	1073 ± 10	10
	X	1350 ± 20	5*

*) Annealed in a platinum crucible under atmospheric pressure.

Construction of Calorimeter. Adiabatic calorimeter was constructed by *K. Kobayashi* (Department of Physics, University of Illinois, Urbana, Illinois, U.S.A.). The schematic figure is shown in figure 1.

Calorimeter container made of silver plate, 1 mm, thick, has a long inlet at the bottom, into which the heater is inserted. The calorimeter heater, $\varnothing = 0.1$ mm. constantan wire, is wound around the wedge-shaped thin mica plate. The lid of the container can be tightly fitted to the container, and holed at the centre in order to evacuate inside the container. To insulate the thermal conduction, the sample container is placed on a thin mica plate which is placed on the top of three porcelain needles. The needles are fixed on the bottom of adiabatic shield. A copper-constantan thermo-couple calibrated with a hydrogen gas thermometer is fixed by a bolt to the wall of the container. One end of the copper-constantan differential thermo-couple is attached to the wall of the container and another end, to the wall of the adiabatic shield. Adiabatic shield is made of polished copper block.

Constantan wire, $\varnothing = 0.2$ mm., was used as a heater for the shield. The heater is wound around the shield which is covered with thin mica plate for the electrical insulation. The adiabatic shield is surrounded by two cylindrical radiation shields, the inner one is made of copper plate, and the outer of aluminium plate. All the lead wires inside the calorimeter assembly are uncovered and insulated by the unglazed porcelain protecting tube at the contact portion.

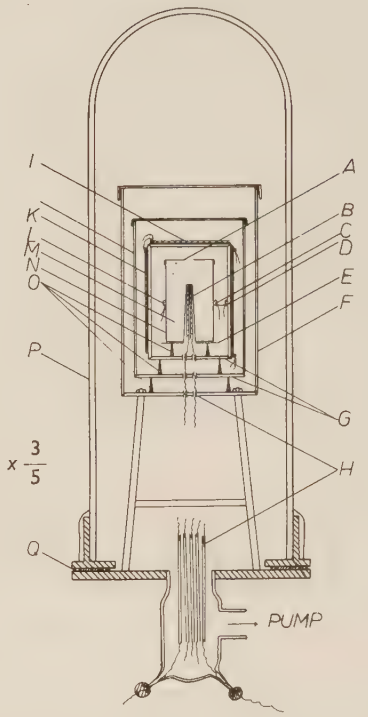


Fig. 1. Calorimeter assembly: *A*, lid of container; *B*, container heater; *C*, *D*, copper-constantan differential thermocouple; *E*, thin mica plate; *F*, radiation shield made of aluminium; *G*, base of shield; *H*, unglazed porcelain protecting tube; *I*, lid of adiabatic shield; *J*, radiation shield made of copper plate; *K*, adiabatic shield made of copper; *L*, copper-constantan thermocouple; *M*, specimen; *N*, specimen container; *O*, porcelain needles; *P*, glass bell; *Q*, rubber sealing

Measuring Procedures of Heat Capacity. About 10 gr. of specimen was weighed and packed tightly with some 30 gr. of silver pieces into the sample container. The silver piece, about 0.05 gr. in each weight, is useful to facilitate heat conduction. All settings being finished, the assembly was evacuated to a pressure of 10^{-6} mm. Hg with an oil diffusion pump and thoroughly heated to 650°K, then cooled down to room temperature by standing over-night. The thermal equilibrium having reached room temperature, current was supplied to the calorimeter heater from a source of battery, and at the same time, a.c. current was also supplied to the heater of adiabatic shield, whose temperature was adjusted to be always equal to that of calorimeter container. The adjustment was performed, in combined with photo-relay, by controlling the thermo-electromotive force of the differential thermo-couple to be zero. The heat capacity was obtained by measuring the time required to elevate a definite temperature and the wattage necessary for the elevation. The temperature was read from the electromotive force of the thermo-couple with a Yokokawa Potentiometer Model P–7. The wattage was measured by the ordinary method with an Andow Potentiometer Model K.A.L. and a standard resistance connected to the circuit in series. The time was read with two stop-watches. The tempe-

rature range measured was from 370°K to 620°K. The rate of heating is in the range of 0.2–0.4 degree per minute. Calibration was employed by measuring the heat capacity of known amount of standard silver.

Adsorption Isotherm. After the measurement of heat capacity a portion of the specimen which was offered to the heat capacity measurement was subjected to the adsorption measurement. The isotherm of benzene was measured at 273.2°K with quartz spring balance and mercury manometer by means of a reading microscope.

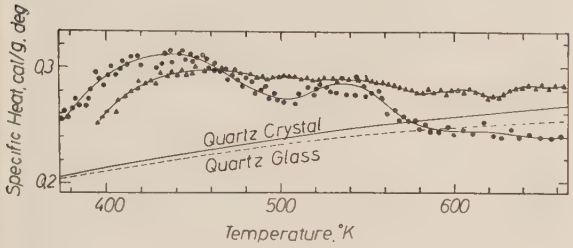


Fig. 2. Specific heat curves of silica gel: ●, specimen I, ▲, specimen II

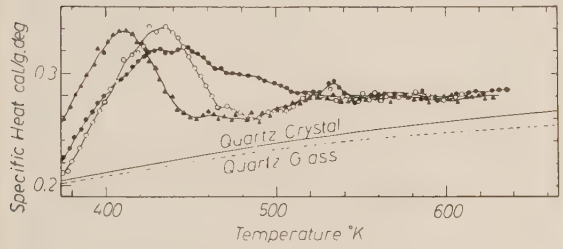


Fig. 3. Specific heat curves of silica gel: ○, specimen III; ●, specimen IV; ▲, specimen V

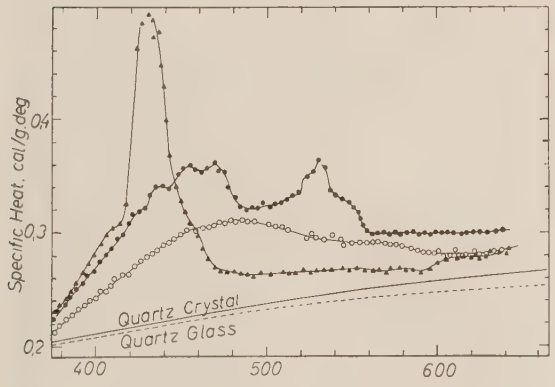


Fig. 4. Specific heat curves of silica gel: ○, specimen VI; ●, specimen VII; ▲, specimen VIII

Results

Specific heat curves for annealed specimens are shown in figures 2 to 5. In the same figure, are also shown the specific heat curves of bulk quartz and vitreous silica measured by *Mosesman* and *Pitzer* (12). The reversibility of the heat curves was examined and is seen in figure 5. The second run was measured for specimens IX and X, 30 hours after the first run. These two curves measured separately coincide with one another, the reversibility being obtained. All the curves have convex parts which are noticeable for the specimen annealed at higher temperature. The convex parts are considered to be due to the presence of crystal form.

Adsorption isotherms of benzene at 273.2°K are shown in figures 6 and 7. Sample *A* gave sigmoid type isotherm, however,

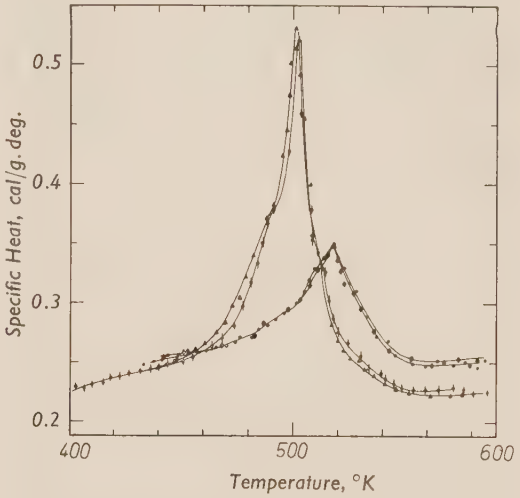


Fig. 5. Specific heat curves of silica gel: ◐, specimen IX 1st run; ▲, 2nd run; ●, specimen X 1st run, ●, 2nd run

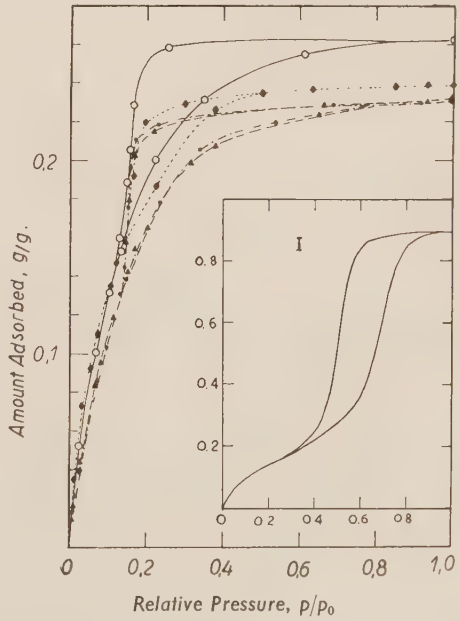


Fig. 6. Adsorption isotherms of benzene at 273.2°K on silica gel: I, specimen I; ◐, specimen II; ○, specimen III; ▲, specimen IV; ●, specimen V

sample *B* gave the *Langmuir* type. A marked hysteresis appeared for all the specimens which have adsorptive capacity. Specimen X

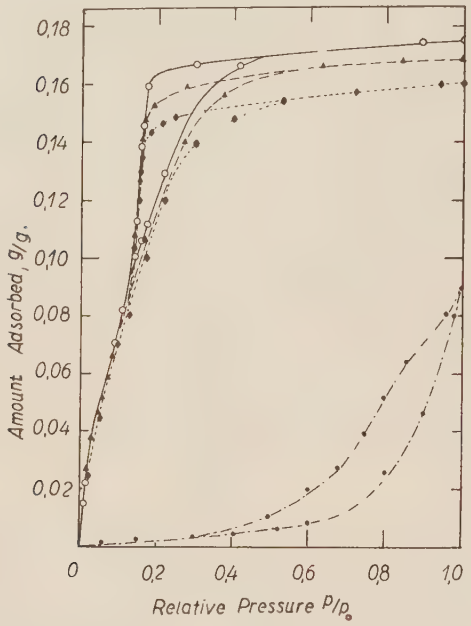


Fig. 7. Adsorption isotherms of benzene at 273.2°K on silica gel: ○, specimen VI; ▲, specimen VII; ◆, specimen VIII; ●, specimen IX

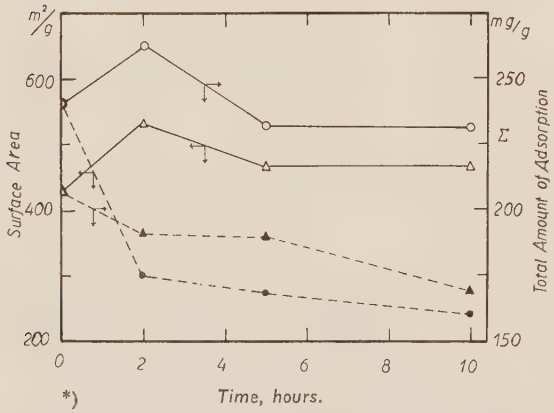


Fig. 8. Dependency of the adsorptive properties of silica gel upon annealing condition: Circle, total amount of adsorption, ○, heated at 873°K, ●, heated at 1073°K; triangle, surface area, △, heated at 873°K, ▲, heated at 1073°K

did not adsorb benzene, no isotherm being obtained. On applying BET plottings (3) to these isotherms, surface area and heat of adsorption were calculated. The heat of adsorption is constantly about 9.7 kcal./mol. for each specimen of sample *B*. The surface area and the maximum amount of adsorption are summarized for sample *B* in figure 8.

*) Bei den zwei linksstehenden Pfeilwinkeln müssen die waagerechten Pfeile nach der entgegengesetzten Richtung zeigen.

Discussion

The convex part, or peak, which appeared on the specific heat curve is explained along with the crystallinity. Specimens IX and X gave a sharp peak, the former at 510°K, and the latter at 501°K. It is well known that the transition of α-cristobalite to β form occurs in the temperature range from 490°K to 545°K. The transition temperature varies in this range depending upon the method of preparation of specimen (12, 14 to 16). The rate of transition is rapid enough to measure the reversible heat capacity (12). Thus, the peak revealed on those curves is considered to be due to the presence of cristobalite, which was ascertained by the latent heat obtained from the heat curve and by photographing the *Debye-Scherrer* pattern for specimen X. The obtained heat, 300 cal./mol., is nearly identical with the value obtained by *Mosesman* and *Pitzer*, 310 $\pm$ 20 cal./mol. (12). Thus, it was proved that the conversion of sample *B* to cristobalite was completed by annealing at 1370°K for 5 hours.

According to *Mosesman* and *Pitzer* (12), tridymite has three transition points below 650°K, among them two points, i.e., 380°K and 436°K, have ever been confirmed (12, 17). The marked increments near 390°K on the specific heat curves for specimens III, IV, V, VII, and VIII are considered to be caused by the presence of tridymite structure, however, no definite transition temperature was obtained throughout these specimens; the peak for V shifts to the lower temperature, on the contrary, the peak for IV, to the higher side. On the other hand, only one monotonical increment was observed for each specimen in the respective temperature range though the bulk crystal gives two or three separated peaks. Such an outworldly abnormal behaviour would be rather natural for highly dispersed system whose lattice would not be so regular as the bulk crystal. According to *Nieuenkamp*, in the lattice of tridymite, there are two groups of oxygen atoms whose surroundings are not absolutely the same, and one group starts to revolve in the small orbits at 389°K and the other begins at 436°K (17). It is conceivable that in the actual gel the lattice is not so regular as to be able to distinguish the oxygen atoms into two different groups, and, accordingly, that the energy level for the free rotation is splitted into a wide energy range. The existence of the strain on the gel particle, which was studied by *Yates* and *Flood* (18, 19),

would be associated with the arrangement of the atoms. Thus, the transition temperature would not be slipped into sharp different peaks. Since the specific heat curves for specimen VIII reveals sharp peak (see figure 4) at 386°K, tridymite form is expected to be present in the specimen. However, the precise value of the latent heat of transition cannot be calculated from the curve because the effect due to the high dispersity is associated with the curve.

Specimens I and II are regarded to have the same form as the untreated commercial gel because they were treated at the temperature equal to that suffered in the course of the preparation. Although the *Debye-Scherrer* pattern for specimen I or II gave only halos and no existence of crystal structure was detected by this method, both of the crystal structure of cristobalite and tridymite can be inferred to be present in the present gel from the heat curves. Two convex parts, at 430°K and at 520°K, are clearly seen on the heat curve for specimen I. They correspond to the transition temperature for each crystal species respectively. The curve for specimen II does not give the tendency so remarkable as that for specimen I. The difference in the heat capacity curve means that there is a difference in the crystallographic structure. Thus, the difference in the heat curve between these two specimens shows that the crystallographic structure of gel also depends on the method of preparation of the specimen.

On the other hand, for the same sample, the structure changes depending on the annealing condition. If the heat curves given for sample *B* are compared, it is clearly seen that the crystal structure can easily be changed even by the mild condition. We must remember that the conversion of silica into crystal form is accelerated by the presence of alkali metals (12, 20). As the sample used in the present study contains about one per cent of Na_2O, the actual conversion would be accelerated not only by the reason of the gel form but by the presence of alkali metal. The effect due to the gel form must be associated with the loose regularity mentioned already. The precise aspect for the conversion would be given by the further elaborate investigation.

As mentioned above, various figures were obtained for the crystal structure. Contrary to this, the heat of adsorption was observed to be nearly independent of the thermal treatment for sample *B*, besides, no noticeable changes are seen in the isotherm (see figures 6 and 7). On applying *Thomson*'s equation to the hysteresis loop of each isotherm, the distribution of pores curve was obtained. The distribution maximum is at $r = 13$ Å for each specimen. Although the adsorption properties of specimens VIII and VII are nearly identical with one another (see figure 7), the shapes of the specific heat curves are entirely different (see figure 4). The same situation lies between specimens II and V.

Putting together these facts stated above, it may be concluded that the surface properties of silica gel are seemingly independent of the crystallographic structure and that the crystallization proceeds without surface melting below 1070°K.

In the case of sample *B*, each specific heat curve except specimen X had the value higher than that of bulk silica in the considerable temperature range. Such increment would not come from the desorption of some adsorbed gases in the course of the measurement of heat capacity, because, prior to the measurement, each specimen was subjected to the same conditions as that.

In the heat capacity study of highly dispersed solid body, *Morrison* and his co-workers examined that there is an abnormal increment of the heat capacity for those solids as TiO_2 gel and NaCl powder (5, 6, 21). Such an increment is considered to be due to the high dispersity and the effect is remarkable, in some cases, even in the higher temperature region. Since the gel used in the present study has a large surface area (see Figure 8) such effect is of course expected to be remarkable. In the present case, both of the two factors, i. e., the loose lattice and the high dispersity, would take part in the effect. However, we cannot discuss, to our regret, quantitatively this effect because the lattice model of our specimen is obscure.

The author wishes to express his hearty thanks to Professors *Nobuyuki Tanaka* and *I. Higuti* for their valuable advices; to Dr. *K. Kobayashi* for the construction of calorimeter; to Dr. *M. Shigihara* for the annealing of samples; to Dr. *T. Sagawa* for photographing Röntgen-ray pattern and to Miss *K. Kato* for her encouragement throughout this work.

Summary

The heat capacity curves have been measured in the temperature range from 370°K to 620°K for commercial silica gels annealed at various conditions. The annealing condition is as follows: 630°K for

5 hours; 873°K for 2,5 and 10 hours respectively; 1073°K for 2, 5 and 10 hours respectively; 1370°K for 5 hours. Specimen annealed at 1370°K gave cristobalite structure on both heat capacity curve and *Debye-Scherrer* pattern. Specimens annealed at lower temperature gave no definite pattern on the Röntgen photograph, however, cristobalite or tridymite structure was obviously observed on the heat capacity curve. α–β or β–γ transition temperature of the crystal was observed to change with the annealing condition. The adsorption isotherm of benzene at 273.2°K has also been measured for each specimen offered to the heat capacity measurement. No clear correlation was observed between the adsorptive capacity and the crystallinity.

Zusammenfassung

Wärmekapazitätskurven (Spez. Wärmen) im Temperaturbereich von 370–620°K wurden für handelsmäßige Silikagele gemessen, die unter verschiedenen Bedingungen getempert waren. Die Temperungsbedingung war die folgende: Erhitzen während 5 Stunden auf 360°K; 2,5 bzw. 10 Stunden auf 873°K; 2,5 bzw. 10 Stunden auf 1073°K; 5 Stunden auf 1370°K. Die bei 1370°K gealterten Proben zeigen Cristobalitstruktur, sowohl in der Wärmekapazitätskurve als im *Debye-Scherrer*-Diagramm. Proben, die bei tieferen Temperaturen getempert waren, zeigen keine definierten Röntgendiagramme, doch wurde unverkennbar Cristobalit- oder Tridymitstruktur in den Wärmekurven beobachtet. α–β- oder β–γ-Umwandlungstemperaturen der Kristalle wechselten mit den Temperungsbedingungen. Die Adsorptions-Isothermen für Benzol bei 273,2°K wurden ebenfalls für sämtliche Proben gemessen. Es existiert keine klare Korrelation zwischen Adsorptionskapazität und der Kristallinität.

References

1) *Warren, J.*, Appl. Phys. **8**, 605 (1937).
2) *Sakai, Akiyama* and *Kajiya*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sec. **56**, 829 (1953).
3) *Krejci* and *Ott*, J. Phys. Chem. **35**, 2061 (1931).
4) *Dubrovo*, Compt. rend. acad. sci., URSS **23**, 50 (1939).
5) *Patterson*, Can. J. Chem. **33**, 1079 (1955).
6) *Morrison* and *Patterson*, Trans. Faraday Soc. **52**, 765 (1956).
7) *Johnson* and *Ries, Jr.*, J. Phys. Chem. **57**, 864 (1953).
8) *Kantzer* and *Mezard*, Bull. soc. franç. céram. **1950**, No. 6, 37.
9) *Endell*, Kolloid-Z. **111**, 19 (1948).
10) *Martinez*, J. recherches centre natl. recherches sci. **1950**, 101.
11) *Carman*, Trans. Faraday Soc. **36**, 964 (1940).
12) *Mosesman* and *Pitzer*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2348 (1941).
13) *Brunauer, Emmett* and *Teller*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
14) *Shimizu*, Sci. Rep. Tohoku Univ. **21**, 882 (1932)
15) *Fenner*, Z. anorg. Chem. **85**, 133 (1914).
16) *Yamauchi* and *Kato*, J. Japan Ceram. Assoc. **51**, 319 (1943).
17) *Nieuenkamp*, Z. Kryst. **96**, 454 (1937).
18) *Yates*, Proc. Roy. Soc. A **224**, 526 (1954).
19) *Flood*, Can. J. Chem. **35**, 48 (1957).
20) *Rieck* and *Sterels*, J. Soc. Glass Technol. **35**, 2841 (1951).
21) *Dugdale, Morrison* and *Patterson*, Proc. Roy. Soc., A. **224**, 229 (1954).

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG. Erlangen

Über die Veränderung von HD- und ND-Polyäthylen durch Röntgenbestrahlung

Von K. Schumacher

Mit 10 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 26. Oktober 1957)

Einführende Bemerkungen

Über die Einwirkung ionisierender Strahlung auf Polyäthylen ist mehrfach berichtet worden (1–8).

Polyäthylen stellt wegen seines einfachen Aufbaus eine geeignete Modellsubstanz dar, um den Mechanismus der Strahlungseinwirkung auf Hochpolymere zu untersuchen. Außerdem liegt bei diesem Material mit dem relativ niedrigen Erweichungspunkt auch praktisches Interesse an dem bestrahlten Produkt mit veränderten Eigenschaften vor.

Die verwendeten Untersuchungsmethoden sind sehr vielgestaltig. Für die Deutung des Mechanismus der Vorgänge erscheinen vor allem folgende Informationen wichtig: Die Analyse der Spaltgase (1, 5, 8), UR-Messungen (5,8), Löslichkeitsmessungen (1) und die Messungen des E-Moduls im kautschukelastischen Gebiet oberhalb des Schmelzpunktes der kristallinenen Bereiche (3). Außerdem wurden auch die mechanischen und elektrischen Eigenschaften untersucht (3, 4, 6, 7).

Die Strahlungsabsorption erfolgt zunächst, abgesehen von dem nicht zur Diskussion stehenden Fall sehr hoher Energien, durch Anregungs- bzw. Ionisationsvorgänge. Die Ionen haben nur eine kurze Lebensdauer und führen im allgemeinen zu keinen chemischen Veränderungen. Dagegen kann an den Absorptionsstellen eine chemische Aktivierung durch Radikalbildung erfolgen. Die Menge der erzeugten Radikale ist im wesentlichen unabhängig von der Art der Strahlung und nur durch die Höhe der absorbierten Energie bestimmt. Als Folge der Aktivierung werden im Polyäthylen Hauptvalenzbindungen zwischen Makromolekülen (Vernetzungen) und Doppelbindungen erzeugt. Diese Vorgänge sind mit Wasserstoffabspaltung verbunden. Unsicher ist, in welchem Umfang Kettenbrüche entlang der Hauptkette erfolgen. Die Analyse der Spaltgase ergab stets einen wenn auch geringen Anteil an Kohlenwasserstoffen, so daß die prinzipielle Möglichkeit von Kettenbrüchen offenbar gegeben ist. Bei Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff wird der Reaktionsablauf erwartungsgemäß stark verändert.

Eine Auswertung verschiedenartiger Informationen, die nicht am gleichen Material

gewonnen wurden, ist erschwert, weil man annehmen muß, daß sich die Unterschiede zwischen den Polyäthylenen verschiedenen Ursprungs mit den bisherigen Meßmethoden nicht vollständig erfassen lassen. Genauere Aussagen wird man daher dann erwarten können, wenn möglichst viele Informationen über das gleiche Material vorliegen. Im folgenden wird über eine Reihe von Untersuchungen berichtet, die an zwei bestimmten Polyäthylenen, einem Hochdruck-(HDP) und einem Niederdruckpolyäthylen (NDP) durchgeführt wurden.

Experimentelle Angaben

Die verwendete Apparatur entspricht im Prinzip einer bereits früher beschriebenen Anordnung (7).

Als Röntgenstrahlquelle diente eine mit Gleichspannung betriebene Röhre hoher Dosisleistung („Dermopan"-Röhre der Siemens-Reiniger-Werke: Betriebsspannung 50 kV, Strom 20 mA, Wolframanode, *Be*-Austrittsfenster von 1 mm Stärke). Die Dosisleistung in 5 cm Abstand vom Fokus betrug in Strahlrichtung $170 \cdot 10^3$ r/min, wobei die Verteilung in der Fläche senkrecht zur Achsenrichtung etwa zentralsymmetrisch ist. Die Bestrahlung wurde in einer Vakuumkammer mit einem Volumen von etwa 100 cm³, die sich unmittelbar an das Röhrenfenster anschloß, durchgeführt. Auf der Eintrittseite der Kammer war diese durch eine 30-μ-Aluminiumfolie abgeschlossen. Die Kammer war mit einem Temperiermantel versehen, so daß sie mit Hilfe eines Thermostaten auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden konnte. Die vorliegenden Bestrahlungsversuche wurden im wesentlichen bei + 10 °C bzw. + 80 °C durchgeführt. Vor der Beschickung wurde die Kammer jeweils gut gereinigt und getrocknet, dann wurden ein Folien-Paket bzw. mehrere in verschiedenen Abständen eingelegt und die Kammer ausgepumpt. Zwischen Beschickung und Bestrahlung befand sich die Kammer stets mehrere Tage auf gutem Vakuum, wobei sie zwischendurch mehrfach ausgepumpt wurde.

Die Dosis, der jeweils eine Folie ausgesetzt war, wurde durch Dosismessungen mit einer Phantom-Ionisationskammer bestimmt. Infolge der hohen Dosisleistung der Röhre konnte die Dosis nicht direkt gemessen werden. Es wurden sowohl Messungen in größerer Entfernung als auch bei reduziertem Röhrenstrom als Funktion des Abstandes durchgeführt. Bei diesen Messungen wurden auch die Absorptionswerte der Eintritts-Al-Folie und des Polyäthylens ermittelt. Das Polyäthylen wurde in Folienform verwendet (30 μ bis 80 μ Dicke). Die Folienform hat für die spätere Auswertung einige Vorteile.

Infolge der Einwirkung der Strahlung wird von den Folien Gas abgespalten, das sich in dem Vakuumgefäß sammelt.

Nach dem jeweiligen Versuch wurde der Druck in der Kammer mit einem Hg-Manometer bestimmt und das Gas selbst mit einem Massenspektrometer analysiert[1]). In diesem Zusammenhang wurde durch eine Reihe von Kontrollversuchen festgestellt, inwieweit die gefundenen Gasmengen auch wirklich von den Folien als Folge der Bestrahlung abgegeben wurden. Es zeigte sich hierbei, daß sowohl Wasserstoff als auch Kohlenwasserstoffe praktisch nur als Folge von Bestrahlungen entstehen. In dem Gas ist stets ein geringer Anteil von Wasserdampf, Kohlendioxyd und Stickstoff bzw. Kohlenmonoxyd (Masse 28) vorhanden, der im Falle der Bestrahlung bei erhöhter Temperatur etwas ansteigt.

An den Folien wurden gemessen:

1. Elastizitätsmodul als Funktion der Temperatur im kautschukelastischen Bereich (> 130 °C)

In einem Ofen mit einstellbarem Temperaturbereich bis 300 °C wurde die Probe – ein Streifen von ~ 3 mm Breite – mit Hilfe einer geeichten Feder mechanisch gespannt. Die Dehnung der Probe zwischen zwei Meßmarken auf der Folie und die Verlängerung der Feder wurden durch ein Fenster mit einem Kathetometer gemessen. Daraus ergibt sich dann direkt die Spannungs-Dehnungskurve. Um die Kathetometerverstellung zu erleichtern, wurde die Bewegung der Federendstücke durch besondere Zeiger in dem Bereich der Folie ablesbar gemacht. Da Polyäthylen leicht oxydiert, mußte der Sauerstoff bei den hohen Versuchstemperaturen ausgeschlossen werden. Vor jedem Versuch wurde der Ofen und das Leitungssystem ausgepumpt und dann mehrfach mit gereinigtem Stickstoff gefüllt (Überdruck ~ 150 mm Hg). Beim Aufheizen stieg der Überdruck dann entsprechend der Temperatur auf mehrere hundert mm Hg an.

2. Die Löslichkeit

Bei der Bestimmung der Löslichkeit wurden für jeden Versuch ein bis drei Folien verwendet, wobei eine Folie im Mittel etwa 30 mg wog. Als Lösungsmittel wurde Xylol verwendet. Die Substanz wurde in drei kleinen Bechern aus Platinnetz einer Lösungsmittelmenge von etwa 150 cm³ frischem Xylol ausgesetzt, und zwar im Falle von HDP etwa eine Stunde bei 95 °C, im Falle von NDP etwa 15 min bei 137 °C (Siedepunkt des Xylols). Im letzten Falle wurde der Verdampfungsverlust ständig ergänzt. Durch Vorversuche ist geklärt worden, daß die Zeiten für diesen Fall dünner Folien ausreichen, um den löslichen Anteil mit einer Unsicherheit von einigen Prozent, bezogen auf den Rückstand, herauszuwaschen. Die kleinen Behälter mit dem Rückstand wurden nach dem Lösungsversuch sorgfältig abgeschwenkt und dann im Vakuumschrank bei 80 °C getrocknet. Abgesehen von dem Fall geringer Dosen bleiben die Folien in einem Stück erhalten, so daß der Rückstand als solcher gewogen werden konnte. Bei Löslichkeitsmessungen wirkt sich die Verwendung dünner Folien sehr günstig aus.

3. Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel

Diese Messungen wurden mit einer Verlustwinkel-Meßbrücke durchgeführt (untere Grenzen der Meßbereiche: Verlustfaktor $1 \cdot 10^{-4}$, Kapazität: 10 pF).

Die Proben wurden in einem Schutzringkondensator von 23 mm Durchmesser eingespannt. Als Gegenelektrode wurde zur besseren Kontaktgabe eine Al-Folie, die mit Gummi gepolstert wurde, verwendet. Die Abstandsbestimmung erfolgte durch Ausmessung der Foliendicke außerhalb des Meßkondensators. Infolge der geringen Dicke der Folie und des niedrigen Absolut-

[1]) Die Durchführung und Auswertung der Massenspektrometer-Aufnahmen erfolgte durch Herrn Dipl. Phys. *Gutbier*.

wertes der Verluste ist der Verlustfaktor vor allem bei tiefen Frequenzen stark von Verunreinigungen der Oberfläche abhängig. Die Folien wurden deshalb vor jeder Messung mit Alkohol gereinigt.

4. UR-Absorptionsspektren

Diese Messungen wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen Modell 112 (double pass) durchgeführt[2]).

Es wurden Aussagen gewonnen über die Konzentration der Carbonylgruppe mit Hilfe der Absorption bei 5,85 μ, über den CH_3-Gruppengehalt aus der Absorption bei 7,27 μ und über die Konzentration der Doppelbindungen aus der Absorption bei 10,35 μ. Diese Bande ist der Doppelbindung vom Typ CHR=CHR′(trans) zuzuordnen. Absorptionsbanden, die anderen Doppelbindungen entsprechen, wurden in unserem Material weder vor noch nach der Bestrahlung festgestellt. Als Intensitätsmaß wurde die Maximalextinktion benutzt. Eichwerte für die genannten Banden sind in der Literatur angegeben (9).

Das im Vakuum bestrahlte Polyäthylen zeigt bei Lagerung in Luft auch nach der Bestrahlung noch Veränderungen. An einer Reihe von Folien mit verschiedenartigen Lagerungsbedingungen wurde der „Alterungseffekt" durch UR-Messungen verfolgt.

Zur Ergänzung der Messung mit Röntgenstrahlen wurden noch Bestrahlungen mit Elektronen von 60 kV vorgenommen (7). In diesem Fall war ein Auffangen der abgespaltenen Gasmenge nicht möglich.

Wasserstoff zu erwarten. Trotz des mehrfachen Auspumpens vor der Bestrahlung befinden sich aber in dem gebildeten Gasgemisch stets auch Anteile von Wasser, Kohlendioxyd und Stickstoff bzw. Kohlenmonoxyd, die für die Auswertung eliminiert werden müssen. In der Tab. 1 ist für eine Reihe von Bestrahlungsversuchen die Spaltgasmenge, der relative Gehalt an Fremdgasen, sowie die prozentuale Zusammensetzung der Spaltgase (Σ Spaltgase = 100%) auf Grund der massenspektrometrischen Analyse angegeben.

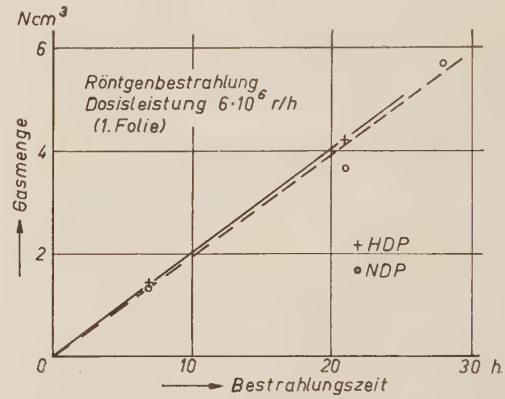


Abb. 1. Gasmenge in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

Tabelle 1

Menge und Zusammensetzung der bei der Bestrahlung von Polyäthylenen abgegebenen Spaltgase (%-Angaben in Volumenprozent)

Material	Mittlere Dosis	Bestrahlungstemp.	Gehalt an Fremdgasen	Menge der Spaltgase	Zusammensetzung der Spaltgase								Absorb. Energie pro H_2-Molekel
					H_2	Paraffine: Methan	Äthan	Propan	Butan	Olefine: ≥ 5C	≥5C	<5C	
	Mr	°C	%	Ncm³	%	%	%	%	%	%	%	%	eV
HDP—A Folienstärke 80 μ	31	Zimmertemp.	3,9	1,4	93	0,2	1,5	0,3	2,3	1,9	0,3	0,4	40
	94	Z. T.	1,0	4,2	94	0,2	1,3	0,2	1,6	2,6	0,1	0,08	40
HDP—B Folienstärke 35 μ	30	Z. T.	7,8	1,4	94	0,4	2,0	0,4	2,1	0,7	0,09	0,3	40
	177	13	1,8	3,1	93	0,5	2,2	0,5	3,0	0,3	0,03	0,5	41
	177	80	9,4	4,1	87	0,9	2,3	0,7	4,4	3,0	0,7	1,0	33
	354	80	7,8	5,7	87,5	0,6	2,6	1,9	2,9	2,9	0,7	1,0	46
NDP Folienstärke 40 μ	88	10	6,0	1,6	99,2	0,1	0,3	0,09	0,10	0,09	0,08	—	35
	177	10	3,7	—	99,5	0,1	0,2	0,05	0,05	0,06	0,02	0,02	—
	177	83	7,5	3,5	98,5	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2	0,06	0,1	31
	353	80	18,8	6,0	97	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,05	0,2	37

Meßergebnisse

a) Gasabspaltung

An gasförmigen Spaltprodukten sind auf Grund der chemischen Zusammensetzung von Polyäthylen nur Kohlenwasserstoffe und

Zunächst zeigt sich, daß die erzeugte Gasmenge proportional mit der Dosis ansteigt.

In Abb. 1 ist das Ergebnis von 2 Versuchsreihen aufgetragen, in denen die erzeugte Spaltgasmenge als Funktion der Bestrahlungszeit unter sonst gleichen Bedingungen aufgetragen ist. Der lineare Anstieg ist solange zu erwarten, wie die Zahl der Reaktionsstellen bei der verwendeten Dosis klein ist, bezogen auf die Zahl der Struktureinheiten im Stoff. Allerdings lassen einige

[2]) Die Durchführung und Auswertung der Ultrarot-Aufnahmen erfolgte durch Herrn Dr. *Oswald*.

Bestrahlungsversuche mit einer Dauer von 56 h eine Verflachung des Anstiegs der Gasabspaltung erkennen (Tab. 1). Auch dann ist die Konzentration der Reaktionsstellen noch klein. Da in unserem Falle die Bestrahlung in der sich ausbildenden Spaltgasatmosphäre erfolgt, ist eine Beeinflussung des Reaktionsablaufes durch diese möglich. Ein Bestrahlungsversuch in Wasserstoffatmosphäre von 1 at mit einer Dosis von rund 250 Mr ergab eine Verminderung der Strahlungswirkung um etwa 30%, gemessen an der Ausbildung der 10,35-μ-Doppelbindungsbande im UR (7) und an den E-Modulwerten im kautschukelastischen Bereich.

Der weitaus überwiegende Bestandteil des Spaltgases ist stets Wasserstoff, besonders im Falle von NDP.

Im Kohlenwasserstoffgemisch sind vor allem niedere Paraffine vorhanden. Auffällig ist, daß beim HDP Methan und Propan zu Gunsten von Äthan und Butan zurücktreten. Der Anteil der höheren Kohlenwasserstoffe fällt erwartungsgemäß stark ab. Eine Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Menge der erzeugten Gase ist in dem untersuchten Bereich nicht festzustellen. Ebenso wirkt sich auch die Dicke der Folien im Bereich von 35–80 μ nicht auf die Zusammensetzung aus.

Zwischen dem Gesamtanteil der Kohlenwasserstoffe und dem Endgruppengehalt, der praktisch durch den ultrarotspektrometrisch bestimmten CH_3-Gruppengehalt gegeben ist, besteht offenbar ein enger Zusammenhang.

In der Tab. 2 sind beide Werte gegenübergestellt. Ein kleiner Endgruppengehalt entspricht auch einem niedrigen Kohlenwasserstoffanteil. Aus der gleichartigen Zusammensetzung der Spaltgase der HDP-Folien mit einer Dicke von 35 μ bzw. 80 μ muß man schließen, daß nicht nur der Wasserstoff, sondern auch die gasförmigen Kohlenwasserstoffe weitgehend aus den Folien herausdiffundieren, so daß das massenspektrometrisch festgestellte Verhältnis wirklich dem Erzeugungsverhältnis entspricht. Der ultrarotspektrometrisch festgestellte Unterschied im Endgruppengehalt kommt im Kohlenwasserstoffgehalt nicht zum Ausdruck.

Tabelle 2

Zusammenhang zwischen dem Endgruppengehalt des Polyäthylens und dem Kohlenwasserstoffanteil im Spaltgas

Material	Zahl der CH_3-Gruppen pro 100 C-Atome	Kohlenwasserstoffanteil	
		Meßwert	Theoretischer Wert
	—	Vol.-%	Vol.-%
HDP-A Folienstärke 80 μ	2,5	6	5
HDP-B Folienstärke 35 μ	4	6	8
NDP Folienstärke 40 μ	0,5	1	1

Bei einer gegebenen Bestrahlungsdosis steigt sowohl die insgesamt erzeugte Gasmenge als auch der darin enthaltene Kohlenwasserstoffanteil mit der Temperatur an, bei der die Bestrahlung durchgeführt wird (Tab. 1).

Das weist darauf hin, daß außer der primären temperaturunabhängigen Energieabsorption noch Folgereaktionen vorhanden sind, die einer Aktivierung bedürfen. Solange die erzeugte Spaltgasmenge klein ist, ergab sich bei sonst gleichen Bedingungen Proportionalität zwischen der Dosis (D) und den gebildeten Mengen an Wasserstoff (G_H) und Kohlenwasserstoffen (G_K).

$$G_H = A_H(T) \cdot D; \quad G_K = A_K(T) \cdot D. \qquad [1]$$

Die Proportionalitätskonstanten sind, wie die Versuche zeigen, Funktionen der Temperatur. Genauere Angaben über die Art der Funktion können zunächst nicht gemacht werden, da bisher nur bei zwei Temperaturen gemessen wurde. Da es sich aber mit großer Wahrscheinlichkeit um Aktivierungsvorgänge handelt und die Reaktionen im Prinzip einseitig ablaufen, liegt es nahe, für die Proportionalitätskonstanten den *Arrhenius*schen Ansatz für die Geschwindigkeitsabhängigkeit homogener molekularer Reaktionen zu verwenden.

$$A_H(T) = C_H\, e^{-\frac{W_H}{RT}}; \; A_K(T) = C_K\, e^{-\frac{W_K}{RT}}. \qquad [2]$$

Die Konstante C wäre in unserem Falle ein Maß dafür, wie weit auf Grund der gegebenen Konstellation der Stelle, an der die primäre Energieabsorption erfolgte, die fragliche Brutto-Reaktion überhaupt möglich ist. W ist die bekannte Aktivierungsenergie, wobei es sich bei dem Kohlenwasserstoffanteil um einen Mittelwert handelt.

Mit Hilfe von [1] und [2] ergeben sich auf Grund der Werte der Tab. 1 folgende Aktivierungsenergien:

HDP: $W_H = 0{,}6$ kcal/Mol
$W_K = 2{,}5$ „
NDP: $W_H = 0{,}5$ „

Beim NDP ist die Temperaturabhängigkeit des Kohlenwasserstoffanteiles für eine quantitative Auswertung nicht genügend genau bestimmbar. Die Aktivierungsenergien sind entsprechend der geringen Temperaturabhängigkeit des Reaktionsablaufes sehr klein.

Mit Hilfe der früher aus Rechnung und Experiment gefolgerten Relation zwischen Dosis und absorbierter Energie im Polyäthylen (1 r = 38 erg/g) (7) kann man die für die Bildung eines H_2-Moleküls im Mittel aufzuwendende Energie bestimmen. Entsprechende Werte sind in der letzten Spalte der Tab. 1 eingetragen. Die Energiewerte liegen zwischen 30 und 40 eV. Auch hier kommt zum Ausdruck, daß der Energiebedarf mit steigender Temperatur des Polyäthylens während des Bestrahlungsversuches abnimmt, während er bei sonst gleichen Bedingungen bei höheren Dosen zunimmt. Ein nennenswerter Unterschied zwischen den beiden Polyäthylensorten ist nicht vorhanden.

Die Bindungsenergien zwischen den Bestandteilen des Makromoleküls haben die

Größenordnung von einigen eV (C—H: ~ 4,3 eV; H—H: ~ 4,5 eV; C—C: ~ 3,5 eV). Bei einer Umlagerungsreaktion wird also im Mittel eine Energie verbraucht, die um eine Größenordnung höher liegt als diese Bindungsenergien, die etwa bei einem Einzelprozeß aufzuwenden wären. Aus diesen Zahlen folgt, daß der weitaus größte Teil der absorbierten Strahlungsenergie in Wärme umgewandelt oder z. T. auch wieder ausgestrahlt wird.

Ein abgespaltenes Wasserstoffmolekül wird im Polyäthylen unabhängig davon, welches Bild man sich im einzelnen macht, im wesentlichen entweder zu einer Vernetzung oder zu einer Doppelbindung führen. Da die Konzentration der Doppelbindungen z. B. UR-spektroskopisch bestimmt werden kann, ergibt sich mit Hilfe der Wasserstoffmenge eine Möglichkeit, Aussagen über die Vernetzung zu machen. In Tab. 3 sind entsprechende Werte angegeben. Es zeigt sich, daß die Zahl der Doppelbindungen etwa gleich der Zahl der Vernetzungen ist.

Tabelle 3

Doppelbindungsgehalt und Vernetzungsgrad von bestrahlten Polyäthylenen

Material	Bestrahlungs-Temp. °C	Mittlere Dosis Mr	H_2-Molek. pro 100 C-Atome —	C=C Doppelbindungen pro 100 C-Atome —	Vernetzungen pro 100 C-Atome —
HDP—B	13	177	0,24	0,11	0,13
Folienstärke 35 μ	80	177	0,30	0,13	0,17
NDP	10	88	0,14	0,07	0,07
Folienstärke 40 μ	83	177	0,31	0,15	0,16

b) *E-Modulmessungen im kautschukelastischen Bereich*

Das Auftreten von Vernetzungen wird am eindringlichsten durch die Existenz eines kautschukelastischen Gebietes bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der kristallinen Bereiche bewiesen.

Prinzipiell ist ein solches Gebiet bei Hochpolymeren immer dann zu erwarten, wenn einmal zwar die einzelnen Molekülgruppen Bewegungen, die klein sind im Vergleich zu ihrer Größe, praktisch ungehindert durchführen können (schwache *Van der Waals*che Bindungskräfte), zweitens größere Verschiebungen der Molekülgruppen gegeneinander durch Platzwechsel aber praktisch unterbunden sind, z. B. als Folge von Vernetzungen (vulkanisierter Kautschuk). Im Temperaturgebiet oberhalb des Schmelzpunktes der kristallinen Bereiche ist das Polyäthylen zähflüssig, d. h. die zweite Bedingung für die Kautschukelastizität ist normalerweise nicht erfüllt. Das Auftreten eines kautschukelastischen Bereiches kann daher nur durch Vernetzungen als Folge der Bestrahlung hervorgerufen sein.

Nach *Kuhn* (10) besteht in diesem Bereich zwischen dem E-Modul und dem Molekulargewicht ein enger Zusammenhang. Er ist im Falle von Vernetzungen und für kleine Dehnungen in einer von *Flory* (11) erweiterten Form in der folgenden Gleichung wiedergegeben:

$$E = g \cdot \varrho \cdot RT \left(\frac{1}{M_c} - \frac{2}{M_n} \right) \qquad [3]$$

ϱ = Dichte
M_c = Molekulargewicht zwischen 2 Vernetzungsstellen
M_n = Ausgangsmolekulargewicht (Zahlenmittel)
g = ~ 3.

Das Korrekturglied in der Klammer ist darauf zurückzuführen, daß diejenigen Brükken, die Moleküle erstmalig miteinander verknüpfen, noch kein Netzwerk mit kautschukelastischen Eigenschaften schaffen.

Die Zahl derartiger Bindungen ist etwa gleich der Zahl der Moleküle, dem Ausgangsmolekulargewicht also umgekehrt proportional. Auch mit Korrekturglied gilt die Beziehung nur für den Fall, daß das ganze Material bereits unlöslich ist. Im Fall einer breiten Molekulargewichtsverteilung bedeutet dies, daß M_c wesentlich kleiner sein muß als M_n. Der Faktor g hat in manchen Fällen einen etwas größeren Wert, als ihn die statistische Theorie liefert. Dies wird darauf zurückgeführt, daß sich außer chemischen Verknüpfungen auch rein mechanische Verschlingungen in gleicher Weise auswirken. Infolge dieser Unsicherheiten kann das Molekulargewicht M_c auf Grund von E-Modulmessungen nur angenähert ermittelt werden.

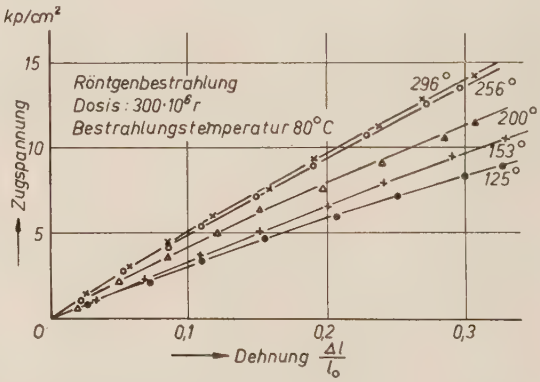


Abb. 2. Spannungs-Dehnungskurven von HDP im kautschukelastischen Bereich bei verschiedenen Temperaturen

In Abb. 2 sind einige Meßreihen wiedergegeben, wie sie das Experiment liefert, mit der Meßtemperatur als Parameter.

Die Spannungs-Dehnungskurven zeigen im wesentlichen den für kautschukelastische Substanzen bekannten Verlauf. Bei Dehnungen bis etwa 30% nehmen die Proben nach der Entspannung praktisch sofort ihre ursprüngliche Länge an. Der Vorgang der Entspannung nimmt aus experimentellen Gründen etwa 1 min in Anspruch.

In Abb. 3 sind E-Modulwerte, die aus der Spannung bei einer Dehnung von 10% be-

stimmt wurden, als Funktion der Temperatur aufgetragen. In allen Fällen steigt überraschend der E-Modul im Temperaturbereich

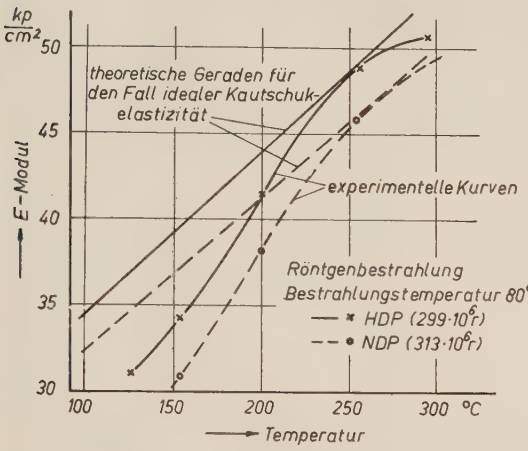


Abb. 3. E-Modul im kautschuk-elastischen Bereich in Abhängigkeit von der Temperatur bei HDP und NDP (Dehnung 10%)

von 150–250 °C steiler als proportional mit der absoluten Temperatur an. Der Temperaturgang ist im wesentlichen reversibel, häufig ist der Verlauf beim Vermindern der Temperatur sogar noch etwas steiler als er sich aus den Meßreihen beim ersten Hochheizen ergibt. Bei Erwärmungen des Materials über 250 °C machen sich zunehmend irreversible Veränderungen im Sinne einer Abnahme des kautschukelastischen E-Moduls bemerkbar, die offenbar durch einen thermischen Abbau hervorgerufen worden sind. In Abb. 3 kommt dieser Abbau in dem verminderten Anstieg des E-Moduls oberhalb 250 °C zum Ausdruck.

Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des E-Moduls wird bei manchen Kautschukarten im Gebiet mittlerer Dehnungen beobachtet. Sie wird dort durch die infolge der Dehnung eintretende teilweise Kristallisation des Materials verursacht.

Es liegt nahe, auch beim Polyäthylen einen entsprechenden Vorgang zur Erklärung heranzuziehen, wenn auch die Verhältnisse hier offenbar infolge der sehr starken Kristallisationsneigung des Polyäthylens nicht so übersichtlich sind. Kautschuk verhält sich bei kleinen Dehnungen ganz normal. Erst bei Dehnungen von größenordnungsmäßig 100% tritt bei manchen Sorten Kristallisation ein, die auch mit anderen Methoden gemessen worden ist, und damit zusammenhängend eine Änderung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens. Durch Erwärmung kann der Normalzustand wieder hergestellt werden. Beim Polyäthylen steigt die Spannung bereits bei kleinen Dehnungen – von 10% und weniger – steiler als proportional mit der absoluten Temperatur an, und zwar anhaltend bis in das Temperaturgebiet über 250 °C, in dem bereits ein thermischer Abbau einsetzt (Abb. 3). Es besteht also offenbar keine Möglichkeit, die kristallinen Bereiche von gedehntem Polyäthylen in dem Temperaturbereich, in dem noch keine thermische Zersetzung erfolgt, vollständig aufzuschmelzen.

Infolgedessen sind die in Gl. [3] einzusetzenden E-Modulwerte nicht genau bestimmbar. Die beste Annäherung ergibt sich bei möglichst kleiner Dehnung und hoher Temperatur. Für die weitere Auswertung wurde daher angenommen, daß die E-Moduln, die sich bei einer Dehnung von 10% und einer Temperatur von etwa 250 °C ergeben, angenähert denjenigen bei vollständigem Verschwinden der Kristallisation entsprechen.

In Abb. 3 sind die theoretisch ohne Kristallisation zu erwartenden Geraden für den E-Modul als Funktion der Temperatur durch die Meßpunkte bei etwa 250 °C gelegt. Die Funktionen $f(T)$, mit denen man die Werte dieser Geraden multiplizieren muß, um die

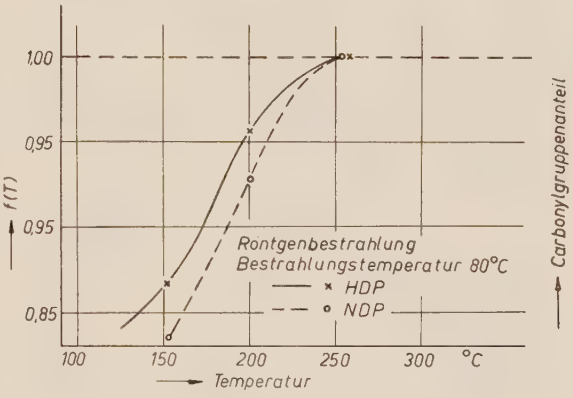


Abb. 4. Korrekturfunktion $f(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur

experimentell gefundenen Kurven zu erhalten, sind in Abb. 4 eingetragen. Der Faktor muß um so kleiner sein, je größer die Kristallisierungsneigung ist. Erwartungsgemäß liegen die $f(T)$-Werte für NDP unter denen von HDP. In Abb. 5 sind E-Moduln aus Spannungs-Dehnungskurven bei 250 °C als Funktion der Dosis aufgetragen. Sie nehmen etwa linear mit der Dosis zu.

Bei den stärkeren Dosen ist das Korrekturglied in der Klammer der Gleichung [3] zu vernachlässigen, und man kann M_c, und damit die Zahl der Vernetzungen, ohne Kenntnis von M_n, abschätzen. Entsprechende Werte

sind in Tab. 4 eingetragen. In einer weiteren Spalte dieser Tabelle sind für die gleiche Dosis die sich aus Gasabgabe- und UR-Messungen ergebenden Werte für die Vernetzung eingetragen. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der z. T. unsicheren Voraussetzungen überraschend gut.

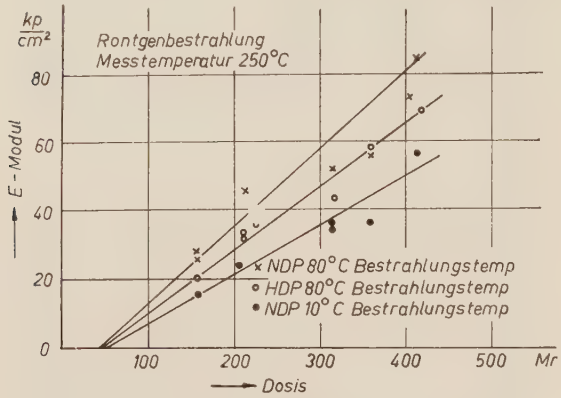


Abb. 5. E-Modul in Abhängigkeit von der Dosis (Dehnung 10%)

Tabelle 4

E-Modul und Vernetzungsdichte bei einer Dosis von 500 Mr

Material	Bestrahlungs-Temp. °C	E-Modul bei der Dosis 500 Mr und 250 °C kp/cm²	M_c —	Vernetzungen pro 100 C-Atome bei 500 Mr aus E-Modul —	Gasabgabe —
HDP—B Folienstärke 35 μ	80	85	1400	0,5	0,45
NDP	80	100	1200	0,6	0,45
Folienstärke 40 μ	10	65	1900	0,35	0,40

c) *Löslichkeit*

Eine weitere Folge von Vernetzungen ist das allmähliche Unlöslichwerden der Substanz bei Bestrahlung. In Abb. 6 sind Meßreihen für HDP und NDP wiedergegeben, in denen der Rückstand als Funktion der Bestrahlungsdosis aufgetragen ist. Das Unlöslichwerden erfolgt in einem relativ breiten Dosisbereich. Trotzdem wird die Substanz bei höheren Bestrahlungsdosen praktisch vollständig unlöslich. Einige Meßwerte bei höheren Dosen, die mit elektronenbestrahlten Folien gewonnen wurden, sind in einer kleinen Tabelle auf Abb. 6 angegeben. Der prinzipielle Verlauf der Kurven ist unabhängig davon, ob die Bestrahlung mit Elektronen- oder Röntgenstrahlung erfolgt.

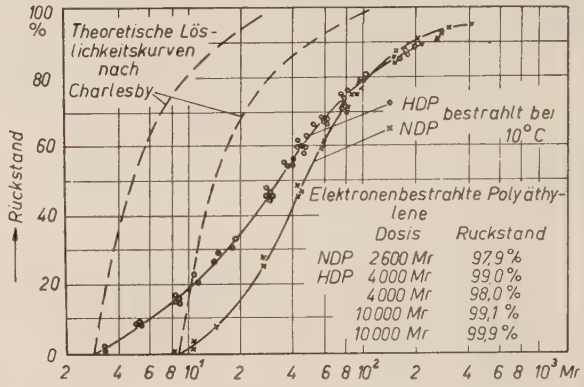


Abb. 6. Unlöslicher Anteil von röntgenbestrahlten Polyäthylenen als Funktion der Dosis

Die Veränderung der Löslichkeit durch Bestrahlung ist vor allem von *Charlesby* theoretisch behandelt worden (12, 13, 14).

Er setzt zunächst voraus, daß die durch die Bestrahlung erzeugten Vernetzungsstellen statistisch in den Proben verteilt sind. Weitere Voraussetzungen betreffen einmal bestimmte Annahmen über die Molekulargewichtsverteilung und außerdem die Art der Vernetzung. Einmal soll die Vernetzung der Ketten durch Brückenbildung über 2 tertiäre C-Atome an beliebigen Stellen der beiden Ketten erfolgen (crosslinking), im anderen Falle durch Anlagerung der aktiven Enden nach einem Kettenbruch an andere Moleküle (endlinking). Außerdem wurden auch echte Kettenbrüche in Rechnung gestellt, bei denen durch Umlagerung neue stabile Kettenenden gebildet werden. Die beiden Vernetzungsmodelle führen im Falle einer *Poisson*-Verteilung der Molekülläugen zu keinem großen Unterschied in den zahlenmäßigen Ergebnissen, so daß *Charlesby* zu der Auffassung kam, daß eine Entscheidung darüber, welches Vernetzungsmodell zutreffend ist, auf Grund von Löslichkeitsmessungen schwierig ist. Nun ist aber die Annahme einer einfachen Exponentialverteilung vor allem für HDP, für das sich Gewichts- und Zahlenmittel des Molekulargewichts um den Faktor 20 und mehr unterscheiden können (15), wenig zutreffend. Die Beziehungen von *Charlesby* lassen sich ohne Schwierigkeiten erweitern für den Fall, daß eine breitere Verteilung dadurch zustandekommt, daß die hochpolymere Substanz durch Mischung von Anteilen entstanden ist, die jede für sich eine einfache Exponentialverteilung haben, wobei aber die Zahlenmittel des Molekulargewichtes der beiden Bestandteile sehr verschieden sind. Es läßt sich an speziellen Beispielen zeigen, daß im Falle der Brückenbildung der Beginn der Unlöslichkeit (Gelpunkt), bezogen auf die Dosis, wesentlich früher liegt als bei der Endvernetzung und daß dann außerdem der unlösliche Anteil zunächst nur langsam zunimmt.

In jedem Falle tritt schließlich vollständige Unlöslichkeit ein, wenn echte Kettenbrüche vernachlässigt werden können. Das Eintreten von echten Kettenbrüchen führt stets zu einer Verflachung der Löslichkeitskurven. Außerdem ist auch dann im Grenzfall unendlicher Dosis stets ein löslicher Anteil vorhanden.

Aus der Tatsache, daß die Substanz bei höheren Bestrahlungsdosen praktisch vollständig unlöslich wird (Tab. Abb. 6), folgt also zunächst, daß echte Kettenbrüche entlang der Hauptkette vernachlässigt werden können. Der flache Anstieg der Rückstandskurve ist offenbar eine Folge der breiten Verteilungsfunktion der Moleküllängen der verwendeten Materialien, wobei die Vernetzung sehr wahrscheinlich durch Brückenbildung erfolgt.

Charlesby hat gezeigt (13), daß man ohne Kenntnis der Verteilungsfunktion das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes berechnen kann, wenn die Vernetzung durch Brückenbildung erfolgt und keine Kettenbrüche eintreten, was in unserem Fall offenbar im wesentlichen erfüllt ist. Unabhängig von der Verteilungsfunktion beginnt nämlich das Unlöslichwerden immer dann, wenn im Mittel eine Monomereinheit des Gewichtsmittelmoleküls vernetzt ist.

Da die pro r erzeugte Zahl der Vernetzungen je C-Atom bekannt ist (Tab. 3), kann aus der Dosis, bei der erstmalig ein unlöslicher Anteil erscheint (Abb. 6), direkt das Gewichtsmittel abgeschätzt werden. Es ergaben sich folgende Werte[3]):

$$\text{HDP—B}: \overline{M}_w = 330000$$
$$\text{NDP} \quad : \overline{M}_w = 100000$$

d) Elektrische Messungen

Die elektrischen Eigenschaften der bestrahlten Folien ändern sich erwartungsgemäß nur wenig. In der Tab. 5 sind einige typische Meßergebnisse wiedergegeben. Im Ausgangszustand (Dosis = 0) zeigen die NDP-Folien bereits einen etwas größeren Verlustfaktor, der zu tiefen Frequenzen hin ansteigt, also auf einen Ionenanteil hindeutet. Durch die Bestrahlung nimmt der Verlustfaktor in beiden Fällen deutlich zu. Beim NDP zeigt auch der erhöhte Verlustfaktor eine Zunahme zu tieferen Frequenzen.

e) Alterungserscheinungen

In den bestrahlten Polyäthylenfolien besteht auch nach der Bestrahlung noch eine gegenüber dem Ausgangszustand erhöhte Reaktionsmöglichkeit.

[3]) An Lösungen des verwendeten Folienmaterials wurden von Herrn Dipl.-Chem. *Mehren* einige viskosimetrische Messungen zur Bestimmung der Molekulargewichte durchgeführt, für deren Zurverfügungstellung ich bestens danke. Für das NDP wurde ein abweichender Wert von $\overline{M}_w = 260000$ gefunden. Zur Bestimmung des Gewichtsmittels wurde eine von *H. Wesslau* [Makrom. Chem. **20**, 114 (1956)] angegebene Beziehung zwischen Viskosität ($[\eta]$) und Gewichtsmittel ($\overline{M}_w$) verwendet. Für das HDP wurde mit Hilfe einer von *J. Harris* [J. Polymer. Sci. **8**, 360 (1952)] angegebenen Beziehung ein $\overline{M}_n$-Wert von 37000 gefunden.

Tabelle 5

Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel von unbestrahlten und bestrahlten Polyäthylenen

Material	Dosis Mr	Bestrahlungs-Temp. °C	Lagerungszeit Tage	Meßfrequenz kHz	ε —	$\operatorname{tg}\delta \cdot 10^4$ —
HDP	0	—	0	300	2,2	1
				8	2,2	1
				0,08	2,2	1
	380	80	0	300	2,1	3
				8	2,1	5
				0,08	2,1	3
NDP	0	—	0	300	2,2	3
				8	2,2	6
				0,08	2,2	10
	380	10	90	300	2,3	12
				8	2,3	13
				0,08	2,3	23

So zeigen z. B. UR-Messungen eine stärkere Oxydationsneigung. Bei der Bestrahlung im Vakuum erscheint zunächst nur eine neue UR-Bande bei 10,35 μ, die bei kleinen Dosen proportional mit der Dosis ansteigt und dann in gleicher Weise Sättigungserscheinungen zeigt wie die Spaltgasentwicklung. Die bei den Bestrahlungen in Luft sehr stark vorhandene Carbonyl-Bande bei 5,3 μ (7) tritt naturgemäß im Vakuum zunächst nicht auf.

Überraschenderweise erscheint sie aber dann, wenn die bestrahlten Folien in Luft lagern. In den Abb. 7 und 8 sind einige Meßreihen, die den Carbonylgruppengehalt als Funktion der Lagerungszeit in Luft zeigen, wiedergegeben.

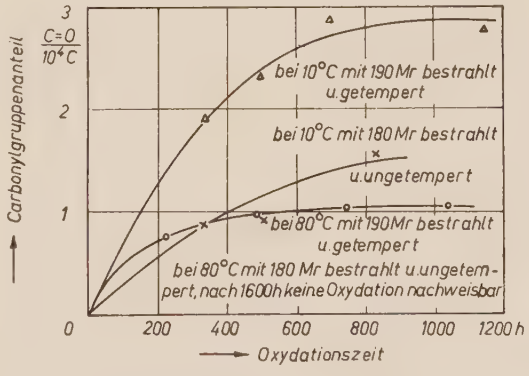


Abb. 7. Carbonylgruppenanteil von bestrahlten HDP-Folien als Funktion der Oxydationszeit

Ein Teil der Folien war vor der Lagerung in Luft einer Temperatur von 80 °C im Vakuum während 60 h ausgesetzt. Bis auf einen Fall waren an allen Folien Oxydationserscheinungen nachweisbar, die einem Sättigungswert zustreben, der im wesentlichen nach etwa 500 h erreicht ist. NDP oxydiert wesentlich stärker, was evtl. in Zusammenhang mit dem Restgehalt an Katalysatoren steht. Leider ist nicht bekannt, ob und in welchem Umfang die Folien Antioxydantien enthalten. Die Durchführung der Bestrahlung bei höherer Tempe-

ratur bewirkt eindeutig eine Verminderung der späteren Oxydationsneigung. Beim HDP sind z. B. in dem untersuchten Dosisbereich keine Carbonylgruppen mehr

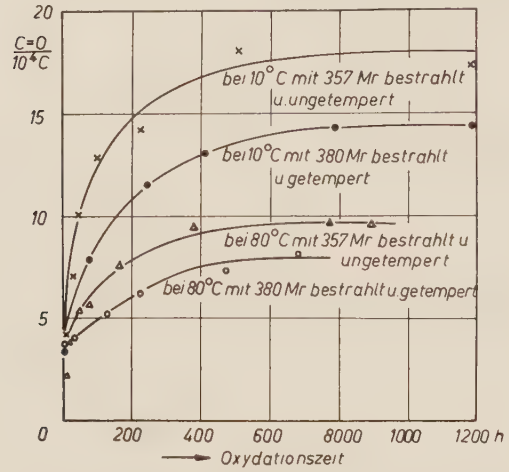

C=O / 10⁴C
bei 10°C mit 357 Mr bestrahlt u.ungetempert
bei 10°C mit 380 Mr bestrahlt u getempert
bei 80°C mit 357 Mr bestrahlt u ungetempert
bei 80°C mit 380 Mr bestrahlt u.getempert
Oxydationszeit

Abb. 8. Carbonylgruppenanteil von bestrahlten NDP-Folien als Funktion der Oxydationszeit

nachweisbar, wenn die Bestrahlung bei 80°C durchgeführt wurde. Dagegen ist der Einfluß der thermischen Nachbehandlung im Vakuum bei den beiden Polyäthylensorten unterschiedlich. Beim NDP wirkt sie im Sinne einer Abnahme der Oxydation, während beim HDP im Gegenteil eine Verstärkung eintritt.

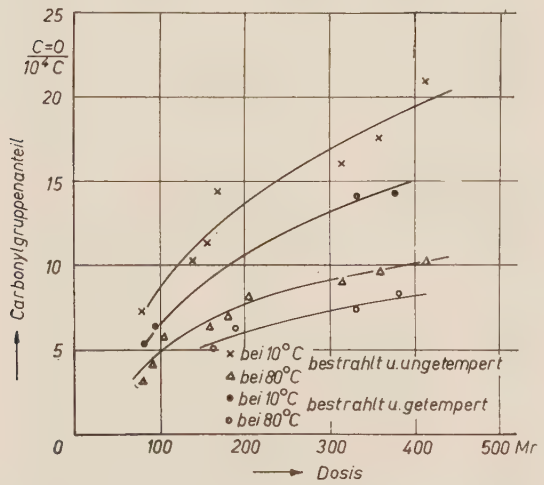


Abb. 9. Sättigungswerte der Oxydation von NDP-Folien als Funktion der Dosis

Die Sättigungswerte der Oxydation nehmen mit der Dosis zu, wie die Abb. 9 zeigt; allerdings scheint der Anstieg bei höheren Dosen flacher zu werden.

Da die Oxydation in Zusammenhang mit Doppelbindungen steht, wurde auch deren Verhalten bei Temperung und Lagerung verfolgt. Einige Beispiele für NDP sind in Abb. 10 dargestellt.

Es zeigt sich, daß die Zahl der Doppelbindungen in der Zeit, in der die Oxydation hauptsächlich erfolgt, ebenfalls kontinuierlich abnimmt und dann einem

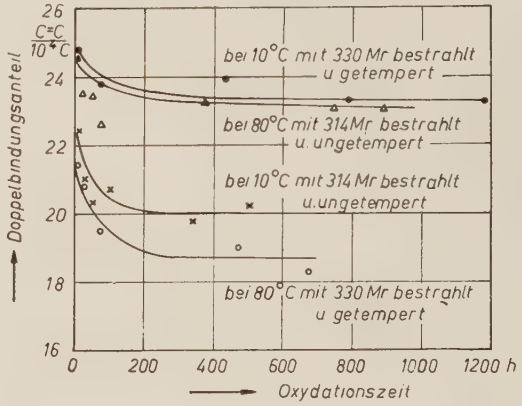

C=C / 10⁴C
Doppelbindungsanteil
bei 10°C mit 330 Mr bestrahlt u getempert
bei 80°C mit 314 Mr bestrahlt u.ungetempert
bei 10°C mit 314 Mr bestrahlt u.ungetempert
bei 80°C mit 330 Mr bestrahlt u getempert
Oxydationszeit

Abb. 10. Doppelbindungsanteil von bestrahlten NDP-Folien als Funktion der Oxydationszeit

Grenzwert zustrebt. Allerdings ist der quantitative Zusammenhang noch unübersichtlich. In jedem Falle ist die Zahl der CO-Gruppen erheblich höher als diejenige der abgebauten Doppelbindungen. Einen Einfluß auf das zahlenmäßige Verhältnis üben sowohl das Ausgangsmaterial als auch die Temperatur des Materials bei der Bestrahlung und die anschließende Temperung aus.

6. Diskussion

Unsere Ergebnisse mit dem HDP bestätigen bezüglich der grundsätzlichen Wirkungen der Bestrahlung die bisher bekannten Resultate. Der Vernetzungsvorgang beim NDP verläuft etwa in gleicher Weise wie beim HDP.

Bei genügend hohen Dosen wird das Material praktisch vollständig unlöslich, woraus folgt, daß Kettenbrüche entlang der Hauptkette nur in geringem Umfange stattfinden können. *Dole*, *Keeling* und *Rose* (5) kommen auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen der löslichen Anteile bestrahlter Proben ebenfalls zu dem Ergebnis, daß der Anteil an Kettenbrüchen in der Hauptkette nicht bedeutend sein kann. Das gleiche folgern *Miller*, *Lawton* und *Balwit* (8) aus der Analyse der Spaltgase und aus dem Fehlen von Doppelbindungen des Typs $RHC{=}CH_2$ sowie der Unveränderlichkeit des CH_3-Gruppenanteiles bei Bestrahlung. Derartige Gruppen müßten bei den Umlagerungsreaktionen, die zu stabilen Kettenenden führen, gebildet werden. Auch in unserem Falle wurde keine Änderung des CH_3-Gruppengehaltes bei bestrahlten Folien festgestellt. Ebenso fehlte eine UR-Absorption auf Grund von $RCH{=}CH_2$-Doppelbindungen. Entgegen

diesen Feststellungen hat *Charlesby* angegeben, daß das Verhältnis der Spaltungen von C—C- und C—H-Bindungen entlang der Hauptkette etwa 0,35 ist. Er hat dies aber aus dem Vergleich von experimentellen Löslichkeitskurven mit theoretischen Ergebnissen geschlossen, wobei die letzteren voraussetzen, daß die Verteilung der Molekülängen einem einfachen Exponentialgesetz genügt. Das ist beim HDP sicher nicht der Fall. Für breite MG-Verteilungen kann sich eine flache Zunahme des unlöslichen Anteils auch ohne Annahme von Kettenbrüchen ergeben.

Die flache Zunahme des unlöslichen Anteiles mit der Dosis bei Ausschluß von Kettenbrüchen weist darauf hin, daß die Vernetzung durch Brückenbildung (crosslinking) erfolgt, was auch aus anderen Gründen wahrscheinlicher ist.

Die Zahl der Vernetzungen und Doppelbindungen hat bei uns etwa die gleiche Größe in Übereinstimmung mit Werten von *Miller* u. a. (8). *Dole* u. a. (5) folgern aus ihren Untersuchungen, daß nur 20–30% des entstandenen Wasserstoffes auf Vernetzungen entfallen. Sie benutzten zur Bestimmung der Doppelbindungen sowohl die Bromaddition als auch die UR-Methode. Bei der letzteren nahmen sie allerdings an, daß die Zahl der Doppelbindungen RCH=CHR′(cis), die sie nicht gemessen haben, gleich der Zahl der trans-Doppelbindungen ist. Bei unseren UR-Untersuchungen hätte aber ein nennenswerter Anteil von cis-Doppelbindungen sichtbar sein müssen. Auch die E-Modulmessungen im kautschukelastischen Bereich sprechen gegen einen größeren Gehalt an cis-Doppelbindungen. Die auf Grund dieser E-Modulmessungen bestimmte Zahl der Vernetzungen stimmt besser mit derjenigen aus Gasabgabe und UR-Absorption überein, wenn die Bildung von cis-Doppelbindungen vernachlässigt wird.

Aus dem Gehalt der Spaltgase an Kohlenwasserstoffen folgt, daß echte Kettenbrüche prinzipiell möglich sein müssen. Offenbar sind sie aber auf die Molekülenden beschränkt. Eine starke Stütze für diese Annahme ist das Verhältnis der beim HDP und NDP gebildeten Kohlenwasserstoffanteile, das etwa gleich dem Verhältnis der Kettenenden der beiden Polyäthylene ist. Auch die Menge der Kohlenwasserstoffe in Bezug auf den gebildeten Wasserstoff entspricht den Erwartungen, wenn Kohlenwasserstoffe nur an den Kettenenden gebildet werden. Nimmt man z. B. an, daß eine primäre Energieabsorption im Bereich der ersten 4 C-Atome eines jeden Kettenendes mit gleicher Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Paraffins oder eines H_2-Moleküles führt und sonst nur zu H_2-Molekülen, so ergeben sich die in der 3. Spalte der Tab. 2 eingetragenen Werte, die die richtige Größenordnung treffen. Diese Abschätzung vermag natürlich nicht die Besonderheiten in der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches zu erklären. Von *Miller* u. a. (8) wurde bei Bestrahlung von hochmolekularem Polymethylen, das bekanntlich sehr wenig Endgruppen enthält, ein Wasserstoffgehalt von 99,9% im Spaltgas festgestellt.

Zur Erklärung des hohen Wasserstoffanteiles im Spaltgas ist gelegentlich auf den „Käfig"-Effekt von *Frank* und *Rabinowitsch* (16) hingewiesen worden. *Frank* und *Rabinowitsch* haben gezeigt, daß bei Flüssigkeiten gegenüber Gasen eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine „Primärrekombination" gerade dissoziierter Teilchen besteht im Unterschied zur normalen Rekombination statistisch verteilter Teilchen. Im hochpolymeren Körper ist dieser Gedanke ebenfalls naheliegend, weil Enden von Makrobruchstücken zwar eine gewisse Mikrobeweglichkeit haben, ihren Ort im Mittel aber normalerweise nicht ändern. Selbst wenn als Folge der primären Energieabsorption ein Kettenbruch eintreten würde, so ist die Möglichkeit für einen reversiblen Ablauf groß, so daß im Endeffekt selten ein Kettenbruch eintritt, sondern entweder eine Umwandlung der gespeicherten potentiellen Energie in Wärme (Stöße 2. Art) oder eine Bruttoreaktion mit resultierender Wasserstoffabspaltung, weil der Wasserstoff infolge seiner Kleinheit schnell vom Reaktionsort wegdiffundieren kann. *Charlesby* (17) hat gegen diese Vorstellung geltend gemacht, daß sie die Erklärung des beobachteten hohen H_2-Anteils, der sich bei der Bestrahlung von Butan bildet, nicht miterfaßt. Unsere Ergebnisse würden mit der Vorstellung der „Käfig"-Theorie qualitativ gut in Einklang stehen einschließlich der festgestellten größeren chemischen Wirksamkeit der Bestrahlung bei höheren Temperaturen. Wegen der gesteigerten Temperaturbewegung wird sich das Verhältnis zwischen den Absorptionen, die mit einer chemischen Umlagerung verbunden sind, und solchen, bei denen die absorbierte Energie wegen der Möglichkeit der „Primärrekombination" ohne chemische Folgen dissipiert wird, zu Gunsten der erstgenannten verschieben.

Die Zahl der bei Zimmertemperatur pro 100 eV absorbierter Energie gebildeten Vernetzungen beträgt in unserem Falle ebenso wie diejenige der Doppelbindungen RCH =CHR′ (trans) etwa 1,25 unabhängig von der Art des Polyäthylens. Entsprechende Werte in der Literatur liegen z. T. etwas höher. *Miller* u. a. (8) geben angenähert den doppelten Wert an. Eine Unsicherheit dürfte in der Bestimmung des genauen Wertes der absorbierten Energie liegen, vor allem bei Pile-Strahlung. Bei der von uns verwendeten Strahlung wurde rechnerisch und experimentell ein Wert von 38 erg/r · g bestimmt (7).

Ein unlöslicher Anteil erscheint in unserem Falle beim HDP erstmalig bei einer Dosis von 2,9 Mr. Dieser Wert stimmt gut mit dem entsprechenden Ergebnis von *Chapiro* (1 M r) (6) überein, wenn man berücksichtigt, daß für die härtere Co_{60}-Strahlung eine höhere Energieabsorption pro Röntgen (93 erg/g · r) zugrunde gelegt werden muß.

Bei der starken Kristallisationsneigung des Polyäthylens kann man erwarten, daß es bei Dehnung auch im gummielastischen Bereich Kristallisationserscheinungen zeigt. Die Verschiebung des Schmelzbereiches der kristallinen Bereiche nach höheren Temperaturen unter Zug ist beim Gummi seit längerem bekannt. Nimmt man an, daß die bei Dehnung gebildeten kristallinen Bereiche keinen Anteil zur Spannung liefern (18), so wäre eine Abschätzung des kristallinen Anteiles möglich. Die kristallinen Bereiche würden dann in unserem Zugversuch in erster Näherung zu einer Verminderung des wirksamen Querschnitts führen. Da vorausgesetzt ist, daß die Geraden in Abb. 3 dem vollständig amorphen Zustand der Probe entsprechen, ergäbe sich aus der Korrekturfunktion $f(T)$ (Abb. 4) direkt der kristalline Anteil. Bei einer Dehnung von 10% und einer Temperatur von 150 °C würde man auf diese Weise Werte von etwa 15% für den kristallinen Anteil erhalten, wobei der entsprechende Wert von NDP etwas größer ist als vom HDP.

Aus den Löslichkeitskurven folgt, daß das HDP eine breitere Molekulargewichtsverteilung hat als das NDP. Die allerdings etwas problematische Abschätzung des Gewichtsmittels aus der Lage des Gelpunktes nach *Charlesby* ergab überraschenderweise für HDP einen größeren Wert als für das NDP. Immerhin erscheint der Wert des Verhältnisses des so bestimmten $\overline{M}_w$-Wertes zum viskosimetrisch ermittelten $\overline{M}_n$-Wert im Falle von HDP einigermaßen plausibel.

Die Nachoxydation ist ein komplexer, im einzelnen noch nicht zu deutender Vorgang. Beim NDP erreicht die Konzentration der Carbonylgruppen im Bereich der Sättigung etwa dieselbe Größenordnung wie diejenige der Vernetzungsstellen bzw. Doppelbindungen. Der langsame Ablauf der Oxydation und auch die Größe der Sättigungswerte machen es sehr unwahrscheinlich, daß die Oxydation durch Radikale verursacht wird, die während der Bestrahlung erzeugt worden sind. Man wird an weniger stabile Gruppen, ev. Doppelbindungen, die während der Bestrahlung gebildet worden sind, denken müssen. Obwohl der Doppelbindungsanteil im gleichen zeitlichen Bereich eine geringe Abnahme zeigt, kann kein direkter Zusammenhang bestehen, weil der Doppelbindungsgehalt in beiden Polyäthylensorten, bezogen auf die Dosis, etwa gleich ist, während der Carbonylgruppengehalt im NDP wesentlich größer ist. Durch Temperung wird beim NDP die Oxydation erniedrigt, bei HDP erhöht. Die Schwierigkeit in der Deutung dieser an Besonderheiten im Molekülverband gebundenen Vorgänge ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß selbst der Mechanismus der normalen Vernetzungen und Kettenbrüche noch nicht im einzelnen geklärt ist.

Den Herren Dipl.-Phys. *Gutbier* und Dr. *Oswald* bin ich zu besonderem Dank verpflichtet für die Durchführung und Diskussion der massenspektrometrischen bzw. Ultrarot-Analysen.

Zusammenfassung

Es wurde die Einwirkung von intensiver Röntgenbestrahlung auf Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen-Folien im Vakuum untersucht.

Im einzelnen wurden in Abhängigkeit von der Dosis und der Temperatur des Materials bei der Bestrahlung gemessen: Menge und Zusammensetzung der gebildeten Spaltgase, Löslichkeitsverhalten der Folien, Spannungsdehnungsverhalten im kautschukelastischen Bereich oberhalb der Erweichungstemperatur, elektrische Eigenschaften und UR-Absorption.

Die Menge der Spaltgase nimmt beim HDP und NDP etwa in gleicher Weise zunächst proportional mit der Dosis und dann mit etwas flacher werdender Steigung zu. In der Hauptsache ist Wasserstoff in dem Spaltgas enthalten, außerdem niedere Kohlenwasserstoffe. Der Anteil der Kohlenwasserstoffe beträgt beim HDP etwa 6%, beim NDP 1%. Das Verhältnis dieser Werte entspricht im wesentlichen dem der Kettenenden in den beiden Polyäthylensorten.

Wenn die Bestrahlung bei hohen Temperaturen durchgeführt wird, steigt die absolute Spaltgasmenge und außerdem auch der relative Kohlenwasserstoffgehalt an. Die Wasserstoffabspaltung führt sowohl zu Vernetzungen als auch zu Doppelbindungen, wobei beide etwa zu gleichen Teilen erzeugt werden. Der Doppelbindungsanteil ergibt sich aus UR-Messungen. Pro 100 eV absorbierter Energie werden bei Zimmer-

temperatur im Mittel etwa 1,25 Vernetzungen und ebensoviele Doppelbindungen gebildet. Die Vernetzungen führen zu einem kautschukelastischen Bereich oberhalb der Erweichungstemperatur der kristallinen Bereiche (110–130 °C) und bewirken, daß die Substanz bei ausreichender Dosis vollständig unlöslich wird. Aus der Größe des kautschukelastischen E-Moduls läßt sich ebenfalls die Zahl der Vernetzungsstellen abschätzen, wobei die Werte gut mit den Ergebnissen aus den Gasabgabe- und UR-Messungen übereinstimmen. Der E-Modul nimmt etwa linear mit der Dosis zu.

Der unlösliche Anteil steigt vor allem beim HDP relativ langsam mit der Dosis an, wobei schließlich vollständige Unlöslichkeit eintritt. Auf Grund der *Charlesby*schen Theorie des Löslichkeitsverhaltens vernetzter Substanzen kann man einen solchen Verlauf bei breiter Molekulargewichtsverteilung erwarten, wenn Kettenbrüche entlang der Hauptkette zu vernachlässigen sind und außerdem die Vernetzung durch Brückenbildung (crosslinking) erfolgt.

Bei den elektrischen Messungen zeigte sich als einzige Änderung eine geringfügige Erhöhung des Verlustfaktors.

Das bestrahlte Polyäthylen zeigt bei der Lagerung an Luft eine erhöhte Oxydation, die nach etwa 500 h einen Sättigungswert erreicht, der beim NDP wesentlich höher liegt als beim HDP. Die elektrischen Eigenschaften werden durch die Oxydation innerhalb des untersuchten Dosisbereiches noch nicht nennenswert beeinflußt. Eine Bestrahlung bei höheren Temperaturen führte stets zu einer Verringerung der Oxydationsneigung; dagegen bewirkte eine Temperung der Folien nach der Bestrahlung im Vakuum bei 80 °C beim NDP eine Verminderung, beim HDP dagegen eine wenn auch nur geringfügige Erhöhung der späteren Oxydationsneigung. Der Doppelbindungsanteil nimmt bei der Luftlagerung stets etwas ab. Eine Deutung des komplexen Verhaltens der Nachoxydation ist noch nicht möglich.

Schrifttum

1) *Charlesby, A.*, Proc. Roy. Soc. **A 215**, 187 (1952).
2) *Charlesby, A.* u. *M. Ross*, Proc. Roy. Soc. **A 217**, 122 (1953).
3) *Charlesby, A.* u. *N. H. Hancock*, Proc. Roy. Soc. **A 218**, 245 (1953).
4) *Lawton, E. J., J. S. Balwit* u. *A. M. Bueche*, Ind. Eng. Chem. **46**, 1703 (1954).
5) *Dole, M., C. D. Keeling* u. *D. G. Rose*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4304 (1954).
6) *Chapiro, A.*, J. Chim. Phys. **52**, 246 (1955).
7) *Luy, H.* u. *K. Schumacher*, Z. angew. Phys. **8**, 222 (1956).
8) *Miller, A. A., E. J. Lawton* u. *J. S. Balwit*, J. Phys. Chem. **60**, 599 (1956).
9) *Cross, L. H., R. B. Richard* u. *H. A. Willis*, Faraday Disc. **9**, 235 (1950); *Barrow, G. M.*, J. Chem. Phys. **21**, 2008 (1953). *Rugg; F. M., J. J. Smith* u. *R. C. Bacon*, J. Polymer Sci. **13**, 535 (1954) ($\lambda = 5{,}85\ \mu$); *Bryant, V. M. O.* u. *R. C. Voter*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6113 (1953) ($\lambda = 7{,}27\ \mu$); *Anderson, J. A.* u. *W. D. Seyfried*, Analyt. Chemistry **20**, 998 (1948); *Hampton, R. R.*, Analyt. Chemistry **21**, 923 (1949); *McMurry, H. L.* u. *V. Thornton*, Analyt. Chemistry **24**, 318 (1952) ($\lambda = 10{,}35\ \mu$).
10) *Kuhn, W.*, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936).
11) *Flory, P. J.*, Chem. Rev. **35**, 51 (1944).
12) *Charlesby, A.*, J. Polymer Sci. **11**, 513 (1953).
13) *Charlesby, A.*, Proc. Roy. Soc. **222**, 542 (1954).
14) *Charlesby, A.* Proc. Roy. Soc. **231**, 521 (1955).
15) *Billmeyer, F. W.*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6118 (1953).
16) *Frank, J.* u. *E. Rabinowitsch*, Trans. Faraday Soc. **30**, 120 (1934).
17) *Charlesby, A.*, Prov. Roy. Soc. **222**, 60 (1954).
18) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 482 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).

Aus dem Institut für Techn. Physik der Techn. Hochschule Darmstadt

Torsionsschwingungen an gedehnten Hochpolymeren

Von K. H. Hellwege, R. Kaiser und K. Kuphal

Mit 9 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 7. November 1957)

1. Einleitung

Mit verschiedenen Methoden – z. B. Röntgenstreuung, UR-Spektroskopie, Messung von Dichte, Doppelbrechung und Wärmeinhalt – haben in den vergangenen Jahren eine Reihe von Autoren eine Antwort auf die Frage gesucht, ob und in welchem Maße beim Dehnen eines hochpolymeren Stoffes die kristallinen Bereiche betroffen werden. Während man schon seit langem weiß, daß die Kristallinität des Kautschuks beim Dehnen zunimmt, sind bei verschiedenen Hochpolymeren die Ergebnisse nicht einheitlich. Die Meßergebnisse an Polyäthylen zum Beispiel werden im Sinne einer Zunahme (1), Konstanz (2) und Abnahme (3–5) der Kristallinität beim Dehnen diskutiert.

Für diese gegensätzlichen Aussagen scheint es zwei Hauptursachen zu geben: einmal ist die Ausgangssubstanz, z. B. ihr Verzweigungsgrad, bei den einzelnen Untersuchungen verschieden, zum anderen hängen die Ergebnisse von der jeweiligen Untersuchungsmethode ab. Bekanntlich darf man ja im allgemeinen für ein- und denselben hochpolymeren Stoff nach verschiedenen Meßverfahren nicht den gleichen Wert für die Kristallinität erwarten[1]). Es hängt eben von

[1]) Allerdings weichen häufig die nach verschiedenen Methoden bestimmten Werte für die Kristallinität nur wenig voneinander ab (vgl. 22).

der Nachweismethode ab, welche Art von Ordnungszuständen noch als kristallin und welche schon als nichtkristallin bezeichnet wird, wenn man aus Zweckmäßigkeitsgründen die mannigfachen Zustände des Hochpolymeren in nur zwei Gruppen unterteilt. Wenig geeignet für Aussagen über eine evtl. Änderung der Kristallinität beim Dehnen eines hochpolymeren Stoffes sind z. B. Dichtemessungen, da die beobachtete Zunahme der Dichte in gedehnten Hochpolymeren sowohl durch dichtere Packung nichtkristalliner Bereiche infolge der Orientierung als auch durch Zunahme des kristallinen Volumens verursacht sein kann (3, 6).

Für eine Klärung der Frage, in welcher Weise sich die Kristallinität beim Dehnen ändert, müssen daher die nach verschiedenen geeigneten Untersuchungsmethoden gewonnenen Ergebnisse an ein und derselben, möglichst gut definierten hochpolymeren Substanz miteinander verglichen werden.

Wir haben uns nun folgende Fragen gestellt: 1. Läßt sich mit der Methode der Torsionsschwingungen an ungedehnten und bei verschiedenen Temperaturen gedehnten Hochpolymeren ein Einfluß der Dehnung auf die kristallinen und nichtkristallinen Bereiche feststellen? 2. Inwieweit sind die nach diesem Verfahren erzielbaren Ergebnisse mit unseren früheren UR-Untersuchungen (5) im Einklang?

Das Verfahren der Torsionsschwingungen ist bekanntlich in den letzten Jahren mit großem Erfolg auf verschiedene strukturelle Probleme bei Hochpolymeren angewandt worden (7–12). Untersuchungen an gedehnten Hochpolymeren sind bisher u. W. nur an Nylon-6 und Viskose-Rayon (8a) und an einer gedehnten und verschieden stark getemperten Polyurethan-Probe (8b) durchgeführt worden.

2. Zur Messung

Um die auf die Probe wirkende Zugspannung möglichst gering zu halten – sie soll lediglich eine Wölbung der Probe während der Messung verhindern – haben wir unsere Meßanordnung weitgehend der von *Jenckel* und *Illers* (9) beschriebenen angeglichen. Die Probe war am unteren Ende eingespannt und zusammen mit dem Trägheitsmoment an einem Waagebalken aufgehängt.

Die Meßfrequenz betrug ca. 1 Hz im Temperaturbereich von −170°C bis −40°C und ca. 0,3 Hz bei Temperaturen von −40°C bis +180°C. Diese Frequenzkonstanz wurde trotz Änderung des Torsionsmoduls der Probe mit der Meßtemperatur dadurch erreicht, daß wir die Hilfsmassen längs des Eisendrahtes oberhalb der Probe verschoben und so das Trägheitsmoment mit der Meßtemperatur variierten.

Zur Untersuchung der Anisotropie der gedehnten Probe mußten wir Meßstreifen senkrecht und parallel zur Dehnungsrichtung aus gedehnten Folien herausschneiden. Da wir gedehnte Folien mit sehr großer Breite nicht herstellen konnten und nur Teilbereiche mit gleichmäßiger Dehnung benutzen wollten, haben wir als Probenlänge 3 cm und als Probenbreite 1 cm gewählt. Die Probendicken lagen zwischen 0,15 und 0,4 mm.

Als Meßtemperatur ist die Lufttemperatur angegeben, die neben der Probe mit einem Thermoelement gemessen wurde. Zur Kontrolle dafür, inwieweit die Lufttemperatur von der Probetemperatur abweicht, haben wir bei einer Vergleichsmessung an verschiedenen Stellen der Probe Thermoelemente eingeschmolzen und die so gemessenen Temperaturen mit den Temperaturen im Luftraum benachbarter Thermoelemente verglichen. Es zeigte sich, daß die Temperaturdifferenzen kleiner als 1°C waren. Das Temperaturgefälle ΔT längs des Bandes versuchten wir so klein wie möglich zu halten. Es betrug: $\Delta T < 1°C$ für $-40°C < T < 100°C$ und $\Delta T < 3{,}5°C$ bei $-170°C$. Für einen guten Temperaturausgleich im Inneren der Apparatur sorgte ein Propeller, der nur während der Registrierung der Schwingungen kurzfristig abgestellt wurde. Beginnend bei tiefen Temperaturen (meist etwa −170°C) wurde die Apparatur mit einer Geschwindigkeit von 1°C pro Minute aufgeheizt und währenddessen die mechanische Dämpfung bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die Dehnungsgeschwindigkeit $\frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt}$ betrug: 0,1 bis 0,4 pro Minute, die Lagerungszeit der Proben zwischen Dehnung und Messung etwa 1 Tag (bei Zimmertemperatur).

3. Zur Auswertung

3a) Isotrope Proben

Das (geometrieabhängige) Richtmoment D kann man direkt aus Schwingungsfrequenz ν und Trägheitsmoment Θ berechnen.

$$D = 4\,\pi^2\,\nu^2\,\Theta\,. \qquad [1]$$

Aus dem Richtmoment D läßt sich dann der (geometrieunabhängige) Torsionsmodul G nach der Theorie von *St. Venant* (13a, 13b) durch folgende Beziehung bestimmen:

$$D = \frac{b\,d^3\,G}{3\,l}\left(1 - \frac{192\,d}{\pi^5\,b}\sum_{n=1,3\ldots}^{\infty}\frac{1}{n^5}\,\mathfrak{Tg}\,\frac{n\,\pi\,b}{2\,d}\right) \qquad [2]$$

(d = Dicke, b = Breite).

Für $d < \frac{b}{3}$ vereinfacht sich Gl. [2] zu:

$$D = \frac{b\,d^3\,G}{3\,l}\left(1 - 0{,}630\,\frac{d}{b}\right). \qquad [3]$$

Für die Anwendbarkeit dieser Gleichung gelten folgende Voraussetzungen: Bei einer Verdrehung der Endflächen gegeneinander muß der Drehwinkel pro Längeneinheit erstens klein und zweitens über die Länge konstant sein. Die 2. Voraussetzung ist bei unserer Meßanordnung in der Nähe der Einspannung nicht erfüllt. Der so verursachte Fehler macht sich besonders für kurze Proben, wie wir sie verwenden müssen, bemerkbar. Daher fanden wir experimentell eine Abhängigkeit des nach [3] berechneten Torsionsmoduls und der Dämpfung von Länge und Breite der (ungedehnten) Probe. Diese Abhängigkeit ist ohne Einfluß, wenn wir

unsere Meßergebnisse untereinander vergleichen, da wir Länge und Breite der Proben bei allen Messungen konstant gehalten haben.

Wie üblich (9, 14, 15) setzten wir für den Schwingungsversuch Direktionsmoment und Torsionsmodul komplex an:

$$D = D' + iD''$$
$$G = G' + iG'' \qquad [4]$$

Auch für den dynamischen Torsionsmodul wendet man nun die Gleichung [3] an (9, 15), obwohl sie ursprünglich nur für den statischen Torsionsmodul hergeleitet wurde (13), d. h. man setzt

$$D' = \frac{bd^3\left(1 - 0{,}63\,\frac{d}{b}\right)}{3\,l} \cdot G' \qquad [5a]$$

und

$$D'' = \frac{bd^3\left(1 - 0{,}63\,\frac{d}{b}\right)}{3\,l} \cdot G'' \,. \qquad [5b]$$

Dann wird das logarithmische Dekrement

$$\Lambda = \pi\,\frac{D''}{D'} = \pi\,\frac{G''}{G'} \qquad [6]$$

geometrieunabhängig für kleine Dämpfungen[2]).

3b) Anisotrope Proben

In diesem Abschnitt sollen auch für einen anisotropen Fall dem Teil 3a entsprechende Beziehungen zwischen Direktionsmomenten, Torsionsmoduln und logarithmischen Dekrementen kurz abgeleitet werden. Die vorliegende Anisotropie besteht in einer Vorzugsrichtung, erzeugt durch Dehnung der Probe in einer Richtung. In den beiden anderen dazu senkrechten Richtungen unterscheiden sich die elastischen Eigenschaften unserer Probekörper nicht, wie aus der gleichen Größe der von uns gemessenen Querkontraktionen hervorgeht. Wir nehmen also im folgenden an, daß um die Dehnungsrichtung Rotationssymmetrie besteht.

α) Allgemeine Bemerkungen. Die Beziehungen zwischen Spannungen und Verformungen sind nach der Elastizitätstheorie bekannt (13c, 13d). Bei Torsion treten von den möglichen Spannungen nur die Schubspannungen auf (vgl. 13b). Im Falle der bei uns vorliegenden Symmetrie – die Vorzugsrichtung liege in dem herausgegriffenen Volumenelement parallel zur Z-Achse – vereinfachen sich die Beziehungen zwischen Schubspannungen τ und Schubverformungen γ folgendermaßen:

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = G_1\,\gamma_{yz} = G_1\,\gamma_{zy} \qquad [7a]$$
$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = G_1\,\gamma_{xz} = G_1\,\gamma_{zx} \qquad [7b]$$
$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = G_2\,\gamma_{xy} = G_2\,\gamma_{yx} \,. \qquad [7c]$$

(Bei den Schubspannungen τ bedeutet der erste Index die Kraftrichtung, der zweite Index die Normale der Fläche, in der die Kraft wirkt. Die Indizes bei den Verformungen γ sind entsprechend gewählt.)

Jede der Teilgleichungen [7] beschreibt einen Scherversuch (im Gleichgewichtsfall). Der Anschaulichkeit halber sind diese drei Scherversuche in Abb. 1 skizziert.

Wie aus Gl. [7a] und [7b] bzw. Abb. 1a und 1b hervorgeht, benötigt man in diesen Fällen zur Beschreibung des elastischen Verhaltens den gleichen Modul G_1. Im dritten Fall (Gl. [7c] bzw. Abb. 1c) dagegen kann ein davon verschiedener Modul G_2 auftreten.

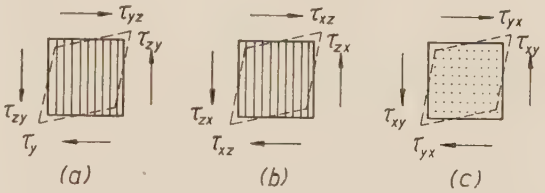


Abb. 1a–c. Die 3 Scherversuche entsprechend Gl. [7a bis c]. Volumenelemente ——— vor und - - - - - - nach Verformung des Probekörpers bei Torsion. Aufsicht in a, b bzw. c aus X, Y bzw. Z-Richtung. Vorzugsrichtung in a und b in der Papierebene, in c senkrecht dazu. Für a und b benötigt man G_1, für c Modul G_2

β) Fall: Torsion um eine Achse parallel zur Vorzugsrichtung Z. Bei diesem Versuch treten den Abbildungen 1a und b entsprechend nur die Schubspannungen τ_{xz} und τ_{yz} auf, die mit den zugehörigen Verformungen nach Gl. [7a] und [7b] durch den *gleichen* Schubmodul G_1 verknüpft sind.

$$\tau_{xz} = G_1\,\gamma_{xz}\,, \qquad \tau_{yz} = G_1\,\gamma_{yz}\,. \qquad [8]$$

Da nur der *eine* Modul G_1 in die Gl. [8] eingeht, erhält man für $D_\parallel$ eine analoge Beziehung wie im isotropen Fall ([3]):

$$D_\parallel = \frac{bd^3\,G_1}{3\,l}\left(1 - 0{,}630\,\frac{d}{b}\right). \qquad [9]$$

Der Schubmodul G_1 läßt sich also eindeutig bestimmen, wenn man beim Torsionsversuch die Probenlängsrichtung, um die die Torsion erfolgt, parallel zur Vorzugsrichtung orientiert.

γ) Fall: Torsion um eine Achse senkrecht zur Vorzugsrichtung Z. Als Drehachse wählen wir die Y-Achse. Bei Torsion um diese Achse müssen wir entsprechend den Abbildungen 1a und 1c die Schubspannungen τ_{zy} und τ_{xy} benutzen, die mit den zugehörigen Verformungen nach Gl. [7a] und [7c] nun über die *verschiedenen* Schubmoduln G_1 und G_2 zusammenhängen.

Wegen der Verschiedenheit von G_1 und G_2 können wir jetzt nicht mehr eine entsprechende Beziehung wie im isotropen Fall [3] benutzen. Daher soll der Zusammenhang zwischen Direktionsmoment $D_\perp$ und den

[2]) Der Fall kleiner Dämpfung ist bei unseren Messungen stets erfüllt.

Moduln G_1 und G_2 im folgenden abgeleitet werden. Für die nur kurz skizzierte Herleitung schlagen wir den gleichen Weg ein wie *Timoshenko* im isotropen Fall (13b).

Aus den Gleichgewichtsbedingungen für ein Volumenelement im tordierten Körper lassen sich die Beziehungen

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0\,, \qquad [11a]$$

$$\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} = 0\,, \qquad [11b]$$

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} = 0 \qquad [11c]$$

ableiten. [11c] wird erfüllt durch Einführung einer Spannungsfunktion Φ mit

$$\tau_{xy} = \frac{\partial \Phi}{\partial z} \text{ und } \tau_{yz} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}\,. \qquad [12]$$

Für die Verschiebungen u, v, w, in den Richtungen X, Y, Z gelten die Gleichungen

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \qquad [13a]$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \qquad [13b]$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\tau_{xy}}{G_2} \qquad [14a]$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{\tau_{yz}}{G_1}\,. \qquad [14b]$$

[13b] wird durch die Funktionen

$$u = -\Theta yz \text{ und } w = \Theta xy \qquad [15]$$

befriedigt, in welchen Θ der Drehwinkel pro Längeneinheit (Drehachse in Y-Richtung) ist.

Differenziert man Gl. [14a] bzw. [14b] nach z bzw. x und subtrahiert sie voneinander, so folgt

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) = \frac{1}{G_2}\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial z} - \frac{1}{G_1}\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial x}\,. \qquad [16]$$

Daraus unter Verwendung von [15] und [12]:

$$-2\Theta = \frac{1}{G_1}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{1}{G_2}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}\,. \qquad [17]$$

Als Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich für die Spannungsfunktion

$$\Phi = \frac{8\Theta G_1 d^2}{\pi^3} \sum_{n=1,3\ldots}^{\infty} \frac{1}{n^3}(-1)^{\frac{n-1}{2}} \cdot \left[1 - \frac{\mathfrak{Cof}\frac{n\pi z}{d}\sqrt{\frac{G_2}{G_1}}}{\mathfrak{Cof}\frac{n\pi b}{2d}\sqrt{\frac{G_2}{G_1}}}\right] \cos\frac{n\pi x}{d} \qquad [18]$$

(d = Dicke in X-, b = Breite in Z-Richtung).

Aus der Spannungsfunktion Φ läßt sich nun das winkelabhängige Drehmoment M bestimmen, das seinerseits das gesuchte Direktionsmoment liefert.

Nach Definition gilt für das Drehmoment M bei Torsion:

$$M_T = \int_{z=-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} \int_{x=-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} (\tau_{zy}x - \tau_{xy}z)\,dx\,dz \qquad [19a]$$

nach Einsetzen von [12] und partieller Integration:

$$M_T = 2\int\int \Phi\,dx\,dz\,. \qquad [19b]$$

Dann wird

$$D_\perp = \frac{M}{\Theta l} = \frac{b d^3}{3l} G_1 \cdot \left[1 - \frac{192\,d}{\pi^5 b}\sqrt{\frac{G_1}{G_2}} \sum_{n=1,3\ldots}^{\infty} \frac{1}{n^5} \mathfrak{Tg}\frac{n\pi b}{2d}\sqrt{\frac{G_2}{G_1}}\right]. \qquad [20]$$

Für

$$\frac{d}{b} \cdot \sqrt{\frac{G_1}{G_2}} \lesssim \frac{1}{3} \qquad [21a]$$

vereinfacht sich [20] zu der gesuchten Beziehung zwischen $D_\perp$ und den Moduln:

$$D_\perp = \frac{b d^3}{3l} G_1 \left[1 - 0{,}63\,\frac{d}{b}\sqrt{\frac{G_1}{G_2}}\right]. \qquad [21]$$

Da für die von uns benutzten dünnen bandförmigen Proben $\frac{d}{b} \ll 1$, erhält man nach [21] für $D_\perp$ nur dann einen von $D_\parallel$ (vgl. [9]) wesentlich verschiedenen Wert, wenn $\frac{G_1}{G_2} \gg 1$. In allen anderen Fällen ergibt sich aus [21]:

$$D_\perp \approx \frac{b d^3}{3l} G_1 \approx D_\parallel\,, \qquad [22]$$

d. h. falls nicht $\frac{G_1}{G_2} \gg 1$, tritt bei Torsion parallel (3a, β) und senkrecht (3a, γ) zur Vorzugsrichtung unserer bandförmigen Proben nur der *eine* Modul G_1 in Erscheinung.

δ) Richtungsabhängigkeit des logarithmischen Dekrements ($\Lambda_\parallel$, $\Lambda_\perp$) und seine Verknüpfung mit den G-Moduln. Während unter *β)* und *γ)* nur Gleichgewichtsfälle betrachtet wurden, soll jetzt auf Torsions*schwingungen* eingegangen werden. Wegen der bei der Bewegung auftretenden Dämpfung seien entsprechend den Gl. [4] die Direktionsmomente ($D_\parallel$, $D_\perp$) und die Schubmoduln (G_1, G_2) komplex angesetzt:

$$D_\parallel = D_\parallel' + i\,D_\parallel'' \qquad [23a]$$

$$D_\perp = D_\perp' + i\,D_\perp'' \qquad [23b]$$

$$G_1 = G_1' + i\,G_1'' \qquad [24a]$$

$$G_2 = G_2' + i\,G_2'' \qquad [24b]$$

Die Realteile der Schubmoduln G_1' und G_2' in [24] berechnet man aus den Direktionsmomenten (die nach [1] dem Experiment unmittelbar entnommen werden) nach den Gl. [9] und [21]. Zur Berechnung der Imaginärteile G_1'' und G_2'' benötigt man die log. Dekremente $\Lambda_\parallel$ und $\Lambda_\perp$ und die Realteile G_1' und G_2' gemäß den folgenden Beziehungen (die aus [6] unter entsprechender Verwendung von [9] und [21] wie in [5] folgen):

$$\Lambda_\parallel = \pi \frac{D_\parallel''}{D_\parallel'} = \pi \frac{G_1''}{G_1'} . \qquad [25]$$

$$\Lambda_\perp = \pi \frac{D_\perp''}{D_\perp'} = \pi \frac{G_1''\left(1 - 0{,}63 \frac{d}{b}\sqrt{\frac{G_1''}{G_2''}}\right)}{G_1'\left(1 - 0{,}63 \frac{d}{b}\sqrt{\frac{G_1'}{G_2'}}\right)} . \qquad [26]$$

Damit sind alle Gleichungen zwischen elastischen Größen und Verlustgrößen hergeleitet, die das Verhalten eines anisotropen bandförmigen Körpers mit einer Vorzugsrichtung bei Torsion beschreiben.

Bildet man das Verhältnis $\Lambda_\perp/\Lambda_\parallel$ aus [25] und [26], so folgt:

$$\frac{\Lambda_\perp}{\Lambda_\parallel} = \frac{1 - 0{,}63 \frac{d}{b}\sqrt{\frac{G_1''}{G_2''}}}{1 - 0{,}63 \frac{d}{b}\sqrt{\frac{G_1'}{G_2'}}} . \qquad [27]$$

Diskussion zu [27]:

a) Da wir als Proben dünne Bänder verwenden, ist $\frac{d}{b} \ll 1$. Daher kann $\Lambda_\perp/\Lambda_\parallel$ nur dann $\neq 1$ werden, wenn mindestens eine der beiden Bedingungen erfüllt ist:

$$\frac{G_1'}{G_2'} \gg 1, \quad \frac{G_1''}{G_2''} \gg 1 ,$$

falls nicht gleichzeitig

$$\frac{G_1'}{G_2'} \approx \frac{G_1''}{G_2''} .$$

In allen übrigen Fällen wird $\Lambda_\parallel \approx \Lambda_\perp$.

b) Folgende notwendigen Bedingungen kann man aus [27] ablesen: Damit $\Lambda_\perp/\Lambda_\parallel > 1$ (< 1), muß

$$\frac{G_1'}{G_2'} \gg 1 \left(\frac{G_1''}{G_2''} \gg 1\right) \qquad [27\,b]$$

sein.

c) Für den Fall $\Lambda_\parallel \neq \Lambda_\perp$ folgt:
Es ist

$$\frac{G_1''}{G_2''} \lessgtr \frac{G_1'}{G_2'} ,$$

wenn

$$\frac{\Lambda_\perp}{\Lambda_\parallel} \gtrless 1 . \qquad [27\,c]$$

Aus den experimentell bestimmbaren Werten $\Lambda_\parallel$ und $\Lambda_\perp$ kann man also direkt das Größenverhältnis $\frac{G_1''}{G_2''}$ zu $\frac{G_1'}{G_2'}$ grob abschätzen.

3c) Einfluß einer Zugspannung auf die Probe

Der Realteil D' des komplexen Direktionsmomentes D hängt von der Zugspannung ab. Man kann für kleine Drehwinkel folgende Abhängigkeiten herleiten:

$$D'_{\text{Ges}} = D'_{\sigma=0} + D'_\sigma ; \quad D'_\sigma = \frac{b^3 \cdot d}{12 \cdot l} \cdot \sigma . \qquad [28]$$

Dieser Zusammenhang läßt sich zumindest qualitativ auch experimentell zeigen. Leider kann man bei der Messung nicht ohne Zugspannung auskommen, da die Probe dann anfängt, sich zu wölben und zu verdrehen. Infolgedessen ließen wir bei allen Messungen die kleine Zugspannung von $2 \cdot 10^5$ dyn/cm² wirken.

Da wir wegen Gl. [28] die Zugspannung nicht erhöhen konnten, ohne das Meßergebnis zu beeinflussen, begannen die gedehnten Proben bei Meßtemperaturen oberhalb 30–40 °C zu schrumpfen. Wir haben daher in diesem Temperaturbereich die Messungen an gedehnten Folien im allgemeinen abgebrochen.

4. Meßergebnisse an Polyäthylen

Das Relaxationsspektrum von Polyäthylen ist aus Untersuchungen von *Schmieder* und *Wolf* (7) bekannt.

Danach wird folgende Zuordnung für die 3 Hauptdämpfungsmaxima gegeben: Das Maximum bei tiefsten Temperaturen ist amorphen, nicht verzweigten Kettenteilen, das Maximum unterhalb 0 °C den verspannt amorphen Kettenteilen einschließlich der Verzweigungsstellen und das Maximum zwischen 50 und 70 °C kristallinen Bereichen zuzuschreiben.

In Abb. 2a sind die Dämpfungswerte Λ für ungedehnte und gedehnte Polyäthylenproben in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Die punktierte Kurve, gemessen an einer um 300% gedehnten Polyäthylenprobe, entspricht der bereits früher mitgeteilten (16). Bei dieser Probe lagen die Dehnungsrichtungen in den einzelnen Teilbereichen nicht genau parallel zueinander. Die beiden gestrichelten Kurven sind jedoch an Proben gemessen, die in allen Teilstücken ganz gleichmäßig gedehnt sind, und bei denen die Dehnungsrichtung genau senkrecht bzw. parallel zur Längsrichtung der Probe liegt.

An den gedehnten Proben mißt man nach Abb. 2a Dämpfungskurven mit deutlich ausgeprägtem Maximum bei 0 °C, während das Maximum bei etwa 60 °C mit Sicherheit auf der linken Flanke stark abgebaut, vermutlich sogar ganz verschwunden ist (die punktierte Kurve ließ sich besonders weit messen, da die untersuchte Probe erst bei etwa 60 °C zu schrumpfen anfing; vgl. Abschnitt 3c). Ferner entnimmt man aus dem Verlauf der

gestrichelten Kurven eine deutliche Abhängigkeit der Dämpfung von der jeweiligen Dehnungsrichtung in der Probe. Aus den

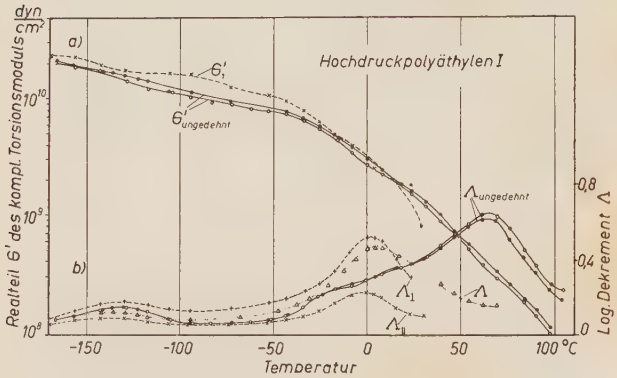


Abb. 2a. Schwingungsdämpfung von gedehntem und ungedehntem Hochdruckpolyäthylen. ——— ungedehnte Folie (Probenlängsrichtung senkr. • • • und parallel o o o zur Bearbeitungsrichtung[2]); - - - - - - bei 20 °C um 400% gedehnte Folie (Probenlängsrichtung senkr. + + + und parallel × × × zur Dehnungsrichtung; . . . . . bei 20 °C um 300% gedehnte Folie (Dehnungsrichtung in Probe nicht ganz einheitlich)

Abb. 2b. Torsionsmoduln (s. Abschn. 3) zu den Dämpfungskurven der Abb. 2a

zugehörigen Modulkurven nach Abb. 2b sieht man, daß im Temperaturbereich um 0 °C der Modul bei den gedehnten Proben steiler abfällt als bei den ungedehnten Proben. Das stimmt mit den Ergebnissen der Dämpfungsmessungen überein.

Das an kaltverformten Proben bei etwa 0 °C gemessene Dämpfungsmaximum rückt

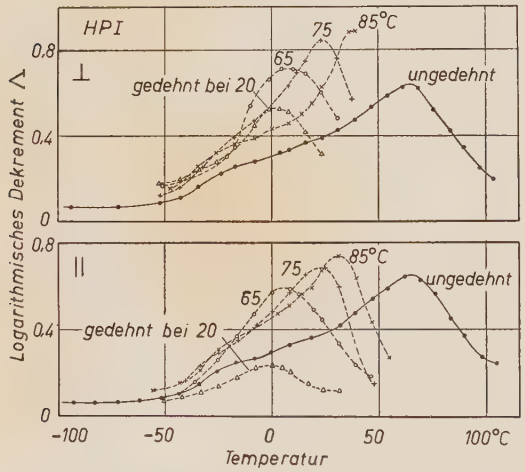


Abb. 3. Einfluß der Verformungstemperatur auf die Schwingungsdämpfung von Hochdruckpolyäthylen. - - - - - - Folien, gedehnt um 280—320% bei 20 °C, 65 °C, 75 °C und 85 °C; ——— Folie ungedehnt; oben bzw. unten: Dehnungsrichtung senkr. bzw. parallel zur Längsrichtung der Probe

[2]) Vgl. Fußnote 5.

kontinuierlich nach höheren Temperaturen und nimmt dabei an Höhe zu, wenn man die Dehnungstemperatur steigert (Abb. 3). Auch für die warmverformten Proben findet man höhere Dämpfungswerte, wenn die Dehnungsrichtung in der Probe senkrecht zur Probenlängsrichtung ($\Lambda_\perp$) statt parallel dazu ($\Lambda_\parallel$) liegt.

Einen merklich größeren Wert für $\Lambda_\perp$ als für $\Lambda_\parallel$ fanden wir bei mehreren von uns untersuchten Hochpolymeren (Abb. 2, 9). Es ergibt sich aus den einzelnen hier nicht dargestellten Ergebnissen, daß beim gleichen Stoff das Verhältnis $\Lambda_\perp/\Lambda_\parallel$ von der Dehnung abhängt (und zwar i. a. in dem Sinne, daß es mit zunehmender Dehnung größer wird).

Eine notwendige Bedingung dafür, daß $\Lambda_\perp/\Lambda_\parallel > 1$ wird, besteht nach [27b] darin, daß $\frac{G_1'}{G_2'} \gg 1$, d. h. daß die beiden beim Torsionsversuch an gedehnten Proben auftretenden G-Moduln (vgl. Abb. 1) sich sehr stark voneinander unterscheiden.

Diese Bedingung ist tatsächlich bei HP I[3]) erfüllt, wie man aus den Zahlenwerten der Tabelle 1 entnimmt. Leider werden die Fehler bei einem Großteil der berechneten Werte so hoch, daß es fast sinnlos wird, noch Absolutwerte zu berechnen. Der hohe Wert für G_1'/G_2' ist aber bei HP I gesichert.

Bei einem Hochdruckpolyäthylen anderer Herkunft (von uns als HP II bezeichnet) fanden wir dagegen im Rahmen der Meßgenauigkeit $\Lambda_\perp$ von $\Lambda_\parallel$ kaum verschieden[4]) (Abb. 4). Da in der Dämpfungskurve der ungedehnten Probe das kristalline Maximum bei tieferen Temperaturen (etwa 50 °C) liegt als bei HP I (etwa 60 °C) und das Maximum bei —20 °C bei HP II stärker ausgeprägt ist als bei HP I, handelt es sich nach *Kline* u. a. (17) bei HP II vielleicht um ein stärker verzweigtes Polyäthylen als bei HP I. Die Zahlenwerte für dieses vermutlich stärker verzweigte HP sind ebenfalls in der Tabelle eingetragen. Leider beträgt bei HP II der Fehler für G_1'/G_2' etwa 100% (Tabellenwert 112%). Rechnet man mit dem nach der Fehlerrechnung größtmöglichen Wert für G_1'/G_2', so ergäbe sich nach Gl. [27] maximal $\Lambda_\perp/\Lambda_\parallel = 1{,}3$. Größer kann also auf Grund der aus den Schwingungszeiten berechneten Werte G_1'/G_2' das Verhältnis $\Lambda_\perp/\Lambda_\parallel$ nicht werden (selbstverständlich kann es wesentlich kleiner werden, falls $\frac{G_1''}{G_2''}$ entsprechend groß ist). Mit diesen Betrachtungen ist die gefundene annähernd gleiche Größe von $\Lambda_\parallel$ und $\Lambda_\perp$ in Einklang.

Wodurch das verschiedene Verhältnis $\frac{G_1'}{G_2'}$ bei HP I gegenüber HP II verursacht ist, können wir vorläufig noch nicht sagen, da man die Moduln G_1' und G_2' nicht in übersichtlicher Weise auf die molekulare Struktur

[3]) Das bei den Messungen der Abb. 2 und 3 verwendete Polyäthylen bezeichnen wir als HP I.

[4]) Die Dehngeschwindigkeit war bei Proben aus HP I u. HP II innerhalb der Meßgenauigkeit gleich groß.

zurückführen kann. Vielleicht ist der Grund für das verschiedene elastische Verhalten von HP I und HP II in dem unterschiedlichen Verzweigungsgrad zu suchen.

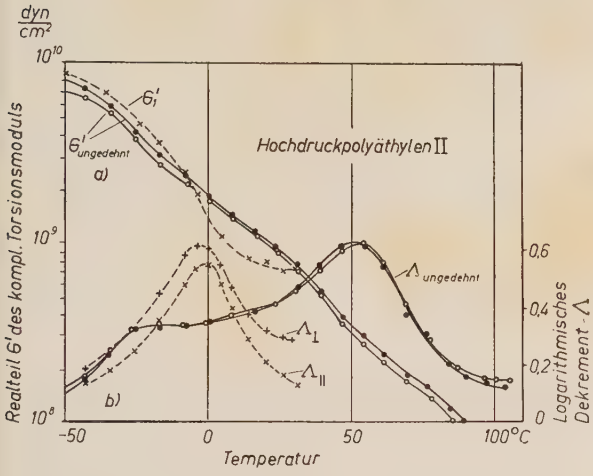


Abb. 4a. Schwingungsdämpfung ungedehnter und gedehnter Folien aus stark verzweigtem Hochdruckpolyäthylen. ——— Folie ungedehnt; - - - - - - gedehnt bei 20°C um 350% (sonstige Zeichen wie Abb. 2a)

Abb. 4b. Torsionsmoduln zu Dämpfungskurven der Abb. 4a

Um diese Vermutung aber auch nach der anderen Richtung – zu wenig verzweigtem Polyäthylen hin – zu prüfen, haben wir auch Messungen an nur wenig verzweigtem Polyäthylen durchgeführt.

Leider waren unsere Niederdruckpolyäthylenfolien (NP) nicht so breit, daß wir aus den gedehnten Folien noch Probenstücke von 3 cm Länge senkrecht zur Dehnungsrichtung herausschneiden konnten. In Abb. 5 ist daher neben der Messung einer ungedehnten NP-Probe lediglich eine Messung für $\Lambda_{\parallel}$ wiedergegeben. Messungen

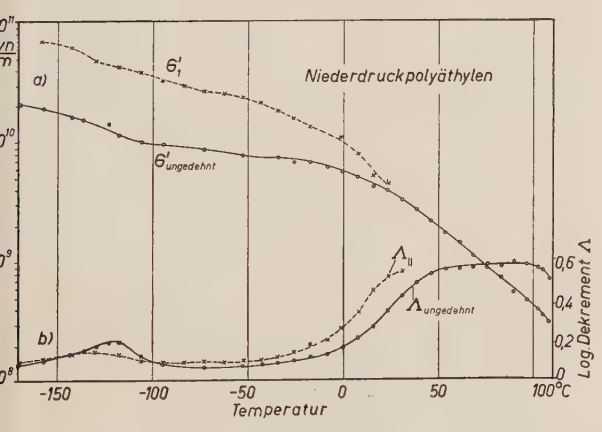


Abb. 5a. Niederdruckpolyäthylenfolien. ——— ungedehnt; - - - - - - gedehnt bei 20°C um 650% (Probenlängsrichtung parallel zur Dehnungsrichtung)

Abb. 5b. Torsionsmoduln zu Dämpfungskurven der Abb. 5a

für $T > 40$°C waren wegen des unvermeidlichen Schrumpfprozesses auch hier nicht mehr brauchbar. Daher kann man der Abb. 5 lediglich entnehmen, daß die Dämpfungskurve der gedehnten Probe gegenüber der ungedehnten Probe für $T > -20$°C nach tiefen Temperaturen zu verschoben ist. Ob für die gedehnte NP-Probe bei 30°C ein Dämpfungsmaximum liegt, oder ob die Dämpfung nach höheren Temperaturen hin noch weiter ansteigt, ließ sich mit den wenigen von uns an diesem Material ausgeführten Messungen noch nicht eindeutig feststellen. Auch die G'-Kurve nach Abb. 5b läßt keine eindeutige Aussage zu. Zur Klärung dieses Sachverhaltes sind daher weitere Untersuchungen erforderlich.

Bei den bisher besprochenen Messungen wurden als ungedehnte Ausgangsfolien stets kommerzielle Folien verwendet. Die verschiedene Lage der Bearbeitungsrichtung[5]) (in kommerziellen Proben) zur Längsrichtung der Meßproben verursacht für die Dämpfungskurve nur eine kleine Richtungsabhängigkeit, wie man aus dem geringen Unterschied der ausgezogenen Kurven in Abb. 2 und 4 entnimmt. Wir haben nun in den Messungen nach Abb. 6 geprüft, ob über den Schmelzpunkt getemperte Folien[6]) den gleichen

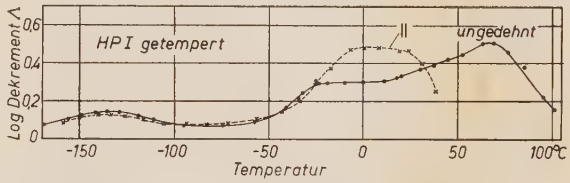


Abb. 6. Getemperte Hochdruckpolyäthylenfolie. ——— ungedehnte, über den Schmelzpunkt getemperte Probe; - - - - - - gedehnt bei 20°C um 220% (Probenlängsrichtung parallel zur Dehnungsrichtung)

Effekt wie kommerzielle Folien zeigen. Tatsächlich findet man auch in diesem Fall für die gedehnte Folie ein Dämpfungsmaximum bei etwa 0°C (die Dehnung betrug hierbei nur 120%).

5. Ergebnisse an Teflon, Polyamid und Polyurethan

Die Ergebnisse an gedehnten Proben der Polymeren Teflon, Polyamid und Polyurethan nach Abb. 7–9 seien zusammen besprochen. Gemeinsam ist diesen drei partiell kristallinen Stoffen, daß das Aufschmelzen ihrer kristallinen Bereiche bei Temperaturen über 150°C erfolgt. Wir können daher die Dämpfung gedehnter Proben aus diesen Polymeren nicht wie für Polyäthylen bei Temperaturen messen, bei denen das kristal-

[5]) Diese Bearbeitungsrichtung haben wir früher (5) Vorzugsrichtung genannt.

[6]) Solche Folien zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren keine Doppelbrechung mehr.

line Dämpfungsmaximum zu erwarten ist. Wir müssen uns lediglich mit der Feststellung von Veränderungen an den bei mittleren Temperaturen (um 30 °C) oder tiefen Temperaturen gelegenen Dämpfungsmaxima begnügen, die Prozessen in den amorphen Bereichen zugeschrieben werden (11, 12).

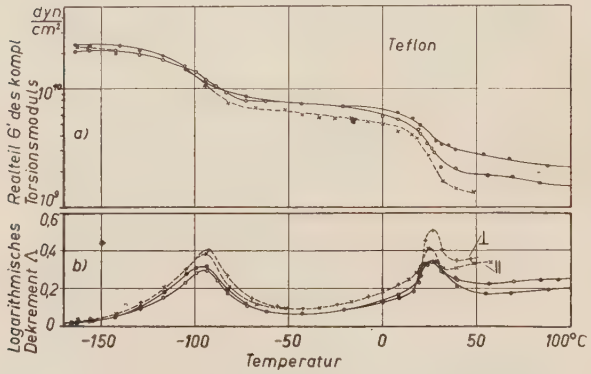


Abb. 7a. Schwingungsdämpfung von Teflonfolien. ——— ungedehnt; - - - - - - gedehnt bei 20 °C um 40% (sonstige Zeichen wie Abb. 2a)

Abb. 7b. Torsionsmoduln zu Dämpfungskurven der Abb. 7a

Aus den in Abb. 7 wiedergegebenen Dämpfungskurven entnimmt man eine Vergrößerung der Dämpfung für das Tieftemperaturmaximum (bei —90 °C) und für das Maximum bei etwa + 30 °C bei der gedehnten Teflonfolie gegenüber der ungedehnten, während die Temperaturlage beider Maxima durch Dehnung nicht merklich beeinflußt wird[7]).

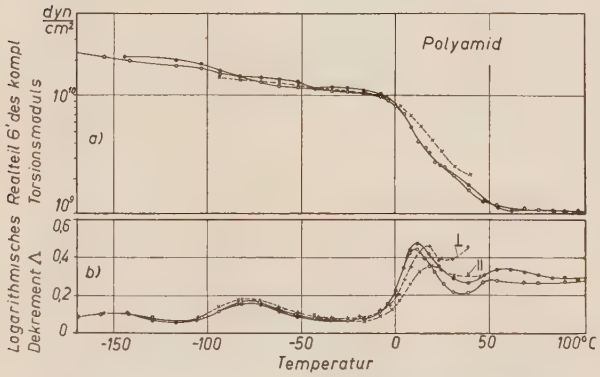


Abb. 8a. Dämpfung von Polyamidfolien. ——— ungedehnt; - - - - - - gedehnt bei 20 °C um 170% (sonstige Zeichen wie Abb. 2a)

Abb. 8b. Torsionsmoduln zu Dämpfungskurven der Abb. 8a

[7]) Die Dämpfungskurve einer bei 150 °C gedehnten Folie glich der gestrichelten Kurve in Abb. 6 (für die bei 20 °C gedehnte Folie). Ursache für diese Übereinstimmung ist vermutlich, daß sich am Verhältnis kristallin/amorph bei Teflon zwischen 20 °C und 150 °C nichts Wesentliches ändert.

Eine Deutung bei diesem Stoff ist schwierig, vor allem da man die Dämpfungskurve der gedehnten Folie nur in einem begrenzten Temperaturbereich messen kann. Nach *Schmieder* u. *Wolf* (11) werden beiden Maxima Prozessen in den amorphen Bereichen zugeordnet[8], [9]). Es ist aber vorläufig noch nicht zulässig, den Anstieg der Dämpfung im untersuchten Temperaturbereich mit einem Anwachsen des nichtkristallinen Anteils [auch der Zwischenzustände zwischen frei amorphen und verspannt amorphen Bereichen (7b) des Teflons] in Verbindung zu bringen.

Deutlicher sind die Effekte bei den gedehnten Polyamid-[10], [11]) und Polyurethan-Folien[12]) [13]) (Abb. 8–9). In beiden Fällen findet man das Dämpfungsmaximum bei mittleren Temperaturen (10–30 °C)[14]) nach Dehnung etwas zu höheren Temperaturen hin verschoben. Besonders bei Polyurethan ist die Verschiebung sehr merklich.

Zur Deutung kann man Untersuchungen an abgeschreckten und weichgemachten Polyamidproben von *Schmieder* und *Wolf* (7, 11) heranziehen, wonach sich in einer Verschiebung dieses Dämpfungsmaximums nach höheren Temperaturen hin eine zunehmende Verspannung der amorphen Ketten äußert. Daß in unseren stark gedehnten Proben die amorphen Ketten einer starken Spannung unterliegen, ist gewiß[15]). Es läßt sich jedoch in unserem Fall aus der zunehmenden Verspannung der Ketten kein Schluß auf eine Änderung der Kristallinität ziehen, wie das bei ungedehnten isotropen Folien möglich ist (hierbei kann man aus zunehmender Verspannung auf wachsende Kristallinität schließen) (7, 11, 19).

6. Diskussion der Meßergebnisse an Polyäthylen

Zur Diskussion unserer Ergebnisse an Polyäthylen nach Abb. 3a wollen wir uns

[8]) *Sauer* und *Kline* (18) ordnen das Maximum bei tiefen Temperaturen kristallinen Bereichen zu.

[9]) Das Maximum bei etwa 30 °C hängt wahrscheinlich mit einem Umwandlungspunkt in diesem Temperaturbereich zusammen (11).

[10]) Polycaprolactam, Handelsbezeichnung Durethan BK der Farbenfabriken Bayer.

[11]) Über den Einfluß der Dehnung auf das dielektrische Relaxationsspektrum vgl. *Müller* und *Huff* (20).

[12]) Hexamethylendiisocyanat und 1,4-Butylenglycol, Handelsbezeichnung Durethan U der Farbenfabriken Bayer; von uns als PU I bezeichnet.

[13]) Hersteller: Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich; von uns als PU II bezeichnet.

[14]) Während der Lagerung haben unsere Polyamid- und Polyurethan-Folien Wasser aufgenommen. Infolgedessen liegen die Dämpfungsmaxima dieser Folien bei tieferen Temperaturen als für getrocknete Proben (11, 19).

[15]) Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, daß gedehnte Polyurethan- und Polyamidfolien weniger Wasser enthalten als ungedehnte (nicht getrocknete) Folien. Kleinerer Wassergehalt würde ebenfalls eine Verschiebung des Dämpfungsmaximums nach höheren Temperaturen hin verursachen.

[16]) Vielleicht darf man im Falle des PU I die Zunahme des Dämpfungsmaximums bei etwa + 40 °C in der um 150% gedehnten Folie gegenüber der ungedehnten Folie als Zunahme des nichtkristallinen Anteils infolge Dehnung deuten.

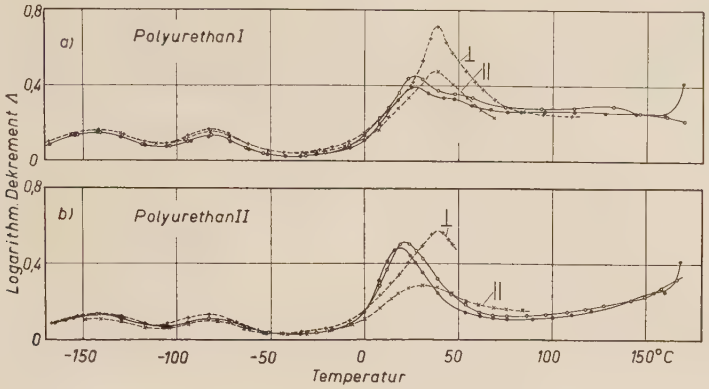


Abb. 9a. Schwingungsdämpfung von Polyurethanfolien. ——— ungedehnt; - - - - - - gedehnt bei 20° C um 150%.
Abb. 9b. Schwingungsdämpfung von anderen Polyurethafolien als in Abb. 9a. ——— ungedehnt: - - - - - - gedehnt bei 100° C um 120% (sonstige Zeichen wie Abb. 2a)

auf folgende Punkte aus den bereits mehrfach zitierten Arbeiten von *Schmieder* und *Wolf* (7, 11) beziehen:

1. Bei Einbau von Cl in die Polyäthylenketten (7) rückt das kristalline Maximum kontinuierlich zu tieferen Temperaturen, es wird dabei schwächer und unterscheidet sich schließlich von dem stark angestiegenen Dämpfungsmaximum bei etwa — 10° C nicht mehr.

2. Bei bestrahlten Polyäthylenfolien (12) verschiebt sich das kristalline Maximum ebenfalls mit der Bestrahlungsdauer nach tiefen Temperaturen zu, baut gleichzeitig ab, während das bei —10° C liegende Dämpfungsmaximum anwächst.

3. Bei Einbau von Methylgruppen in das polypimelinsaure Hexamethylendiamin rückt das kristalline Maximum um etwa 60° C nach tieferen Temperaturen.

Ferner folgt aus der Arbeit von *Kline, Sauer* und *Woodward* (17):

4. Je größer die Zahl der Seitenketten im polyäthylen, bei um so tieferen Temperaturen liegt das kristalline Maximum; das Maximum bei —10° C ist um so höher je mehr CH_3-Gruppen vorhanden sind.

In allen angeführten 4 Fällen wird die Ordnung zuvor vorhandener kristalliner Bereiche durch Einbau von fremden Gruppen in die Kette oder durch das Auftreten von Vernetzungen gestört. Eine solche Störung der kristallinen Ordnung kann man wohl auf zweierlei Weise beschreiben: a) Die Größe der kristallinen Bereiche nimmt ab, b) die Störung innerhalb der vorhandenen Kristallite nimmt infolge Fehlordnung zu. Beide Beschreibungsarten sind voneinander nicht unabhängig, da man einen fehlgeordneten großen Kristalliten sich auch aus nahezu fehlerfreien kleinen Kristalliten zusammengesetzt denken kann.

Auf die eben beschriebene Art möchten wir auch eine Deutung für unsere Ergebnisse an gedehnten Polyäthylenfolien vorschlagen: Bei Dehnung werden die Ketten nicht nur in nichtkristallinen, sondern auch in kristallinen Bereichen gegeneinander verschoben. So sind in der kalt gedehnten Folie je nach Dehnungsgrad nur noch kleine bzw. stark gestörte Kristallite vorhanden. Die Zerstörung[17]) der ursprünglich vorhandenen Kristallite kann u. U. so weit gehen, daß sich diese Bereiche von geordneten nichtkristallinen Bereichen nicht mehr unterscheiden. In diesem Fall beobachtet man dann nur noch ein Dämpfungsmaximum bei etwa 0° C (Abb. 3), das nach *Schmieder* und *Wolf* Segmenten in amorphen bzw. verspannt amorphen Bereichen zugeschrieben wird.

Je höher die Verformungstemperatur, um so größer ist die Ordnung innerhalb der Kristallite[18]) (Abb. 3). Das rührt davon her, daß das Gesamtvolumen kristalliner Bereiche bei höheren Temperaturen geringer ist als bei Zimmertemperatur, daß also weniger Kristallite bei Verformung gestört werden können[19]). Die bei der Verformungstemperatur vorhandenen Kristallite wachsen dann beim Abkühlungsprozeß auf Zimmertemperatur ungestört weiter.

Die Höhe der Dämpfungskurven scheint mit der Verformungstemperatur anzusteigen. Über ihre Gesamtfläche können wir leider nichts aussagen, da wir wegen des Schrumpfungsvorganges der Folien die Kurven nicht bis zu genügend hohen Temperaturen messen konnten.

Vergleicht man die eben besprochenen Ergebnisse mit den früheren Ergebnissen unse-

[17]) Vgl. auch (21).

[18]) Sie nähert sich immer mehr der Ordnung in der ungedehnten, bei vermutlich noch höheren Temperaturen entstandenen Folie.

[19]) Außerdem hängt der Verformungsmechanismus von der Temperatur ab (5b).

Tabelle 1

Im Torsionsversuch an zwei verschiedenen Hochdruckpolyäthylenen bei 0°C gemessene Werte und berechnete elastische Größen mit Fehlerangabe. Rechnungsgang nach Zeile 3

Spaltennummer	gemessene Größen							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	b [[mm]]	d [[mm]]	$\Lambda_\parallel$	$\Lambda_\perp$	$\nu_\parallel$ [[sek^{-1}]]	$\nu_\perp$ [[sek^{-1}]]	$\Theta_\parallel$ [[g cm^2]]	$\Theta_\perp$ [[g cm^2]]
Hochdruckpolyäthylen (HP I)	10 ± 1,5%	0,19 ± 2,5%	0,23 ± 1%	0,52 ± 1%	0,46 ± 1,5%	0,49 ± 1,5%	308 ± 2%	110 ± 2%
Hochdruck-polyäthylen II (HP II)	10 ± 1,5%	0,18 ± 2,5%	0,55 ± 1%	0,60 ± 1%	0,45 ± 1,5%	0,41 ± 1,5%	110 ± 2%	110 ± 2%

Spaltennr.	berechnete Größen[1])								
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	$D_\parallel'$ [[dyn cm]]	$D_\perp'$ [[dyn cm]]	$D_\perp'/D_\parallel'$	G_1'/G_2'	G_1' [[dyn/cm^2]]	G_2' [[dyn/cm^2]]	G_1'' [[dyn/cm^2]]	G_1''/G_2''	G_2'' [[dyn/cm^2]]
berechnet nach Gl.	[1]	[1]		[9], [21]	[9]		[25]	[27]	
benutzt Spalte	5, 7	6, 8	9, 10	1, 2, 11	1, 2, 9	12, 13	3, 13	1–4, 11	15, 16
Hochdruck-polyäthy-lenI (HP I)	2580 ± 5%	1030 ± 5%	0,4 ± 10%	2440[2]) ± 22%	$3 \cdot 10^9$ ± 15%	$1{,}2 \cdot 10^6$ ± 37%	$2{,}2 \cdot 10^8$ ± 16%	60 ± 232%	$3 \cdot 10^6$ ± 248%
Hochdruck-polyäthylen II (HP II)	880 ± 5%	730 ± 5%	0,84 ± 10%	200 ± 112%	$1{,}3 \cdot 10^9$ ± 15%	$6 \cdot 10^6$ ± 127%	$2{,}2 \cdot 10^8$ ± 16%	55 ± 270%	$4 \cdot 10^6$ ± 286%

[1]) Bei der Fehlerrechnung wurde jeweils das totale Differential gebildet.

[2]) Für diesen großen Wert ist [21a] nicht mehr erfüllt. Der Wert des $\mathfrak{T}g$ in [20] wird bei den vorliegenden Zahlenwerten etwa 0,94 anstelle von 1 (nur falls der $\mathfrak{T}g$ zu 1 wird, gilt [21a]). Den auf diese Weise entstehenden Fehler haben wir in der Tabelle nicht angegeben.

rer UR-Untersuchungen (5), so ist nach beiden Methoden ein deutlicher Einfluß der Dehnung auf die kristallinen Bereiche experimentell einwandfrei festgestellt. Auch die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Verformungstemperatur geht in beiden Fällen im gleichen Sinn. Inwieweit man allerdings für Schlüsse aus den UR-Untersuchungen eine Änderung des Absorptionsaktes[20]) berücksichtigen muß, wenn die kristallinen Bereiche eine Störung erfahren, können erst weitere Untersuchungen zeigen.

Für verschiedene Diskussionsbemerkungen sind wir Herrn Prof. Dr. *K. Wolf*, Ludwigshafen, und seinen Mitarbeitern sehr zu Dank verpflichtet. Für die Überlassung von Folien möchten wir folgenden Firmen bestens danken: Farbenfabriken Bayer, Büro Frankfurt; Kalle & Co., Wiesbaden, und Norvin, Heilbronn.

Zusammenfassung

Mit Hilfe freier Torsionsschwingungen an ungedehnten und gedehnten Proben aus Polyäthylen, Teflon, Polyamid und Polyurethan wird der Einfluß der Dehnung auf diese teilkristallinen Polymeren untersucht.

Bei Hochdruckpolyäthylen verschwindet das im allgemeinen kristallinen Bereichen zugeschriebene Dämpfungsmaximum bei 60°C nach Dehnung. Stattdessen tritt ein Maximum bei 0°C auf, das meist amorphen Bereichen zugeordnet wird. Mit Zunahme der Verformungstemperatur (20°C–85°C) rückt das Dämpfungsmaximum von 0°C bis zu etwa 40°C. Diese Er-

[20]) In unseren Arbeiten in der Größe $\int k_{0\nu} d\nu$ bzw. k_0 enthalten (5).

gebnisse werden dahingehend gedeutet, daß die kristallinen Bereiche bei Dehnung fehlgeordnet und (oder) verkleinert werden.

Innerhalb des begrenzten Temperaturbereiches, in dem sich gedehnte Folien messen lassen, kann man bei den 3 anderen Stoffen nach Dehnung lediglich eine Veränderung des zwischen 10°C und 30°C liegenden Dämpfungsmaximums feststellen. Dieses Maximum erscheint bei gedehnten Proben etwas nach höheren Temperaturen verschoben, wie man es für stark verspannte und ausgerichtete nichtkristalline Bereiche erwartet.

In einem gesonderten Abschnitt werden diejenigen Gleichungen zwischen elastischen Größen und Verlustgrößen hergeleitet, die das Verhalten eines anisotropen bandförmigen Körpers mit einer Vorzugsrichtung bei Torsion beschreiben.

Schrifttum

1) *Bryant, W. M. D.*, J. Polymer Sci. **6**, 547 (1947).
2) *Stein, R. S.* u. *F. H. Norris*, J. Polymer. Sci. **21**, 381 (1956).
3) *Dole, M., W. R. Hettinger, N. R. Larson* u. *J. A. Wethington*, J. Chem. Phys. **20**, 781 (1952).
4) *Sella, C.*, Phys. Verh. **7**, 204 (1956).
5a) *Kaiser, R.*, Kolloid-Z. **147**, 155 (1956).
5b) *Kaiser, R.*, Kolloid-Z. **152**, 8 (1957).
6) *Stuart, H. A.*, Physik d. Hochpolymeren III, S. 281 (*Kast*) (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).
7) *Schmieder, K.* u. *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 157 1953).
7b) Diskussion hierzu.
8a) *Tokita, N.*, J. Polymer Sci. **20**, 515 (1956).
8b) *Jenckel, E.*, Kolloid-Z. **136**, 142 (1954).
9) *Jenckel, E.* u. *K. H. Illers*, Z. Naturforschg. **9a**, 440 (1954).
10a) *Deutsch, K., E. A. W. Hoff* u. *W. Reddish*, J. Polymer Sci. **13**, 565 (1954).
10b) *Hoff, E. A. W., D. W. Robinson* u. *A. H. Willbourn*, J. Polymer. Sci. **18**, 161 (1955).
11) *Wolf, K.* u. *K. Schmieder*, Ric. Scientifica (Suppl. A) **25**, 732 (1955).
12) *Wolf, K.*, Physiker-Tagung München 1956, S. 141 (Mosbach 1957).
13a) *Venant, St.*, Mém. Sav. Etr. **14**, 233 Paris 1856 u. C. R. **88**, 142 (1879).
13b) *Timoshenko, S.*, Theory of Elasticity (New York 1934).
13c) *Voigt, W.*, Lehrbuch der Kristallphysik S. 561 ff. (Leipzig 1910).
13d) *Turner, Alfrey Jr.*, Mechanical Behavior of High Polymers, S. 8 ff. (New York 1948).
14) *Stuart, H. A.*, Physik d. Hochpolymeren IV, S. 25 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
15) *Nielsen, L. E.*, Rev. Sci. Instr. **22**, 690 (1951).
16) *Hellwege, K. H., R. Kaiser* u. *K. Kuphal*, Kolloid-Z. **147**, 155 (1956).
17) *Kline, D. E., J. A. Sauer* u. *A. E. Woodward*, J. Polymer. Sci. **22**, 455 (1956).
18) *Sauer, J. A.* u. *D. E. Kline*, J. Polymer. Sci. **18**, 491 (1955).
19) *Becker, G. W.* u. *H. Oberst*, Kolloid-Z. **152**, 1 (1957).
20) *Müller, F. H.* u. *K. Huff*, Kolloid-Z. **153**, 5 (1957).
21) *Bunn, C. W.* u. *T. C. Alcock*, Trans. Farad. Soc. **41**, 317 (1945).
22) *Mandelkern, L.*, Chem. Rev. **56**, 903 (1956).

Aus der Physikalischen Abteilung des Silikose-Forschungsinstitutes der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum

Zur Theorie des Verhaltens elektrisch geladener Aerosole

Von Günter Zebel

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 28. August 1957)

1. Einleitung

Die Eigenschaften eines Aerosols hängen bekanntlich in sehr starkem Maße von seiner Kornverteilung ab. Durch Zusammenstöße der Aerosolteilchen untereinander infolge der *Brown*schen Bewegung entstehen fortwährend neue Teilchenaggregate, wodurch jedes Aerosol mit fortschreitender Zeit immer grobteiliger und teilchenärmer wird. Da diese Verschiebung der Kornverteilung zu gröberen Aerosolpartikeln aber oftmals die interessierenden Eigenschaften des Aerosols verschlechtert (z. B. wächst unerwünschterweise die Sichtbehinderung durch Streulicht, dagegen sinkt die für chemische Reaktionen zur Verfügung stehende Oberfläche, wodurch der Reaktionsverlauf verlangsamt wird, usw.), geht das Bestreben dahin, die Koagulation durch geeignete Maßnahmen zu hemmen. Nun weiß man schon seit langem, daß der Koagulationsverlauf in einem elektrisch unipolar aufgeladenen Aerosol durch die Abstoßung der gleichsinnig geladenen Aerosolpartikel sicherlich verlangsamt wird. Es liegen aber unserer Kenntnis nach noch keine quantitativen Untersuchungen darüber vor, wie stark diese Verlangsamung der Aggregation bei unipolarer elektrischer Aufladung eigentlich ist. In dieser Arbeit soll der Versuch unternommen werden, diese Lücke in der Kenntnis über das Verhalten von elektrisch geladenen Aerosolen zu schließen. Die durchzuführenden Rechnungen werden nicht nur den Fall der Koagulations*hemmung* in gleichsinnig aufgeladenen Aerosolen klären, sondern außerdem noch Aufschluß über die Koagulations*förderung* durch entgegengesetzte Teilchenladung geben.

2. Die Aufstellung und Lösung der Differentialgleichung für die Aggregation zwischen elektrisch geladenen Aerosolpartikeln

Um die zeitliche Änderung der Kornverteilung eines Aerosols zu berechnen, braucht man zunächst die Kenntnis über die Aggregation zwischen zwei beliebig aus dem Aerosol herausgegriffenen Teilchengruppen, von denen jede Teilchen gleicher Größe und gleicher sowie gleichsinniger elektrischer Ladung enthält. Es liege nun ein Aerosol aus kugelförmigen, elektrisch geladenen Teilchen vor, und wir betrachten speziell die beiden Teilchengruppen mit den Partikeln vom Radius r_ν bzw. r_μ und mit ν bzw. μ elektrischen, entweder positiven oder negativen Elementarladungen $\bar{e}$ (siehe Abb. 1).

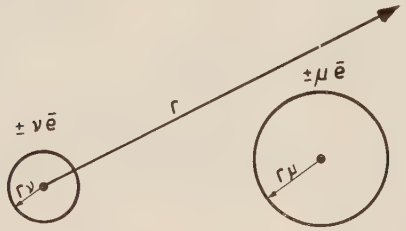


Abb. 1. Zur Aggregation zweier Teilchengruppen

Die elektrischen Ladungen denke man sich gleichmäßig über die Oberfläche verschmiert, was in Wirklichkeit natürlich nur statistisch zutrifft. Für die Berechnung der Kräfte zwischen zwei Teilchen kann man diese homogene Oberflächenladung ohne einen Fehler durch eine gleichgroße, punktförmige Ladung im Mittelpunkt des Aerosolteilchens ersetzen, was die mathematische Behandlung sehr vereinfacht. Aus der Teilchengruppe mit dem Index ν greifen wir ein beliebiges Teilchen heraus und fragen nach der Anzahl $dN_{\nu\mu}$ der μ-Teilchen, welche in der Zeit dt an das ν-Teilchen herandiffundieren, es berühren und an ihm haften bleiben. Dabei wird angenommen, daß jede Berührung auch zu einer Aggregatbildung führt, eine Annahme, die durch zahlreiche Experimente gestützt wird [s. z. B. Handbook on Aerosols (1), S. 64–65]. Unser Bezugssystem befinde sich zunächst auf dem ν-Teilchen, und zwar genügt wegen der Kugelsymmetrie des Problems als Koordinate der Abstand r vom Mittelpunkt des ν-Teilchens bis zum zu betrachtenden Raumpunkt bzw. Volumenelement.

Die Bewegung der μ-Teilchen in bezug auf das ν-Teilchen erfolgt einmal auf Grund der *Brown*schen Bewegung, d. h. der Diffusion, und zum anderen infolge der Kraft zwischen den ν und den μ elektrischen Elementarentladungen der Teilchen. Die Teilchenstromdichte j für μ-Teilchen an das betrachtete ν-Teilchen setzt sich daher aus dem Beitrag j_D von der Diffusion und dem vom elektrischen Feld E des ν-Teilchens hervorgerufenen Anteil j_E zusammen, d. h.

$$j = j_D + j_E \cdot \qquad [1]$$

Weiter ist die durch Diffusion bewirkte Teilchenstromdichte

$$j_D = -D_{\nu\mu} \operatorname{grad} n_\mu , \qquad [2]$$

wobei $D_{\nu\mu} = D_\nu + D_\mu$ die Summe der Diffusionskoeffizienten für ν-und μ-Teilchen und n_μ die Anzahl der μ-Teilchen pro cm³ bedeuten soll. Dagegen ist die Teilchenstromdichte j_E infolge des elektrischen Feldes $E = -\operatorname{grad} \varphi$ durch

$$j_E = n_\mu \vec{v}_{\nu\mu} = n_\mu B_{\nu\mu} \mu \bar{e} E = -n_\mu B_{\nu\mu} \mu \bar{e} \operatorname{grad} \varphi \qquad [3]$$

gegeben. Hierbei sind $\vec{v}_{\nu\mu}$ die Wandergeschwindigkeit der μ-Teilchen im elektrostatischen Feld E des ν-Teilchens, $B_{\nu\mu}$ die Summe der Beweglichkeiten für ν- bzw. μ-Teilchen $B_{\nu\mu} = B_\nu + B_\mu$ und

$$\varphi = \frac{\nu \bar{e}}{r} \qquad [4]$$

das elektrostatische Potential der Ladungen des ν-Teilchens.

Die Kontinuitätsgleichung liefert zusammen mit den Gleichungen [1], [2] und [3] die gesuchte Differentialgleichung für die Aggregation zwischen elektrisch geladenen Aerosolpartikeln:

$$\frac{\partial n_\mu}{\partial t} = -\operatorname{div} j = -\operatorname{div} (j_E + j_D)$$
$$= \operatorname{div} (n_\mu B_{\nu\mu} \mu \bar{e} \operatorname{grad} \varphi + D_{\nu\mu} \operatorname{grad} n_\mu). \qquad [5]$$

Wegen $\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi \equiv 0$ (die Schreibweise $\Delta \varphi = 0$ ist nur für kartesische Koordinatensysteme definiert, weshalb wir allgemeiner $\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = 0$ schreiben!) kann man Gl. [5] auch schreiben:

$$\frac{\partial n_\mu}{\partial t} = B_{\nu\mu} \mu \bar{e} \operatorname{grad} \varphi \cdot \operatorname{grad} n_\mu + D_{\nu\mu} \operatorname{div} \operatorname{grad} n_\mu . \qquad [6]$$

Bei der Form [4] des elektrostatischen Potentials werden Bildkräfte bzw. Kräfte von Dipolmomenten, welche durch die Teilchenladungen induziert werden, nicht berücksichtigt. Wir befinden uns hierin in Übereinstimmung mit der Arbeit von *Arendt* und *Kallmann* (2), welche die Diffusion von Ionen an geladenen Nebelteilchen berechnen.

Die Berechtigung zur Vernachlässigung der Dipolkräfte sei noch kurz an einem Beispiel erläutert[1]). Für

[1]) Siehe auch den Nachtrag am Schluß dieser Arbeit.

die Kraft K zwischen einer Kugel vom Radius r mit homogener Oberflächenladung q und einer gleich großen ungeladenen Kugel mit der Dielektrizitätskonstanten ε gilt für große Abstände R der Mittelpunkte beider Kugeln die Formel $K = K_{el} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \left(\frac{r}{R}\right)^3$. Dabei ist K_{el} die Kraft zwischen zwei punktförmigen Ladungen q im Abstand R (diese Kraft klingt bekanntlich nach dem *Coulomb*schen Gesetz mit $\frac{1}{R^2}$ ab, so daß K mit $1/R^5$ geht!). Im Augenblick der Berührung beider Kugeln miteinander wäre $R = 2r$ und damit $K = K_{el} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{4}$, für $\varepsilon = 2$ wäre z. B. $K = K_{el} \cdot \frac{1}{16}$. Wenn auch dieser Wert wegen der Ungenauigkeit der Formel für kleinere Werte von R nicht ganz stimmt, so zeigt doch dieses Beispiel schon deutlich, daß die von den induzierten Dipolen stammenden Kräfte gegenüber den Kräften der freien elektrischen Ladungen in erster Näherung zu vernachlässigen sind.

Da die partielle Differentialgleichung [6] für $n_\mu\,(r, t)$ sehr schwierig zu lösen sein dürfte und für unser Problem auch mehr der quasistationäre Zustand interessiert, setzen wir $\frac{\partial n_\mu}{\partial t} = 0$ und erhalten so eine gewöhnliche Differentialgleichung für $n_\mu\,(r)$, in der die Zeit nicht mehr auftritt. Mit der eingeführten Koordinate r lautet die gewöhnliche Differentialgleichung für unser kugelsymmetrisches Problem nunmehr

$$- B_{\nu\mu}\, v\, \mu\, \frac{\bar{e}^2}{r^2} \frac{dn_\mu}{dr} + D_{\nu\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dn_\mu}{dr}\right) = 0. \quad [7]$$

Unter Benutzung der Beziehung $D = BkT$ (k = *Boltzmann*sche Konstante, T = absolute Temperatur) kann man eine neue Abkürzung $a_{\nu\mu}$ definieren:

$$\frac{B_{\nu\mu}}{D_{\nu\mu}}\, v\mu\, \bar{e}^2 = v\mu\, \frac{\bar{e}^2}{kT} \equiv a_{\nu\mu}\,. \quad [8]$$

Damit schreibt sich jetzt Gl. [7]

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dn_\mu}{dr} - a_{\nu\mu}\, n_\mu\right) = 0\,. \quad [9]$$

Da in Gleichung [9] die Ableitung des Klammerausdruckes verschwinden soll, muß dessen Wert eine Konstante, die wir $d_{\nu\mu}$ nennen wollen, darstellen:

$$r^2 \frac{dn_\mu}{dr} - a_{\nu\mu}\, n_\mu = d_{\nu\mu}\,. \quad [10]$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung [10] lautet:

$$n_\mu\,(r) = e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r}} \left(K + d_{\nu\mu} \int_{\varrho=\infty}^{\varrho=r} \frac{e}{\varrho^2}^{\frac{a_{\nu\mu}}{\varrho}}\, d\varrho \right) \quad [11]$$

mit der neuen Konstanten K. Ihren Wert erhält man sofort, wenn man in Gleichung [11] $r = \infty$ setzt zu

$$n_\mu\,(\infty) \equiv n_{\mu,\infty} = K\,, \quad [12]$$

d. h. K gibt die Anzahl $n_{\mu,\infty}$ der μ-Teilchen pro cm³ in unendlich großer Entfernung vom ν-Teilchen. Ebenso läßt sich leicht beweisen, daß $-d_{\nu\mu}$ der durch $4\,\pi\, D_{\nu\mu}$ dividierte Teilchenstrom $\frac{dN_{\nu\mu}}{dt}$ von μ-Teilchen an das betrachtete ν-Teilchen ist.

Die Berechnung dieses Teilchenstromes, welcher die Anzahl der Aggregatbindungen angibt, ist ja das eigentliche Ziel unserer Rechnung. Die Behauptung lautet also:

$$\frac{1}{4\,\pi\, D_{\nu\mu}} \cdot \frac{dN_{\nu\mu}}{dt} = - d_{\nu\mu} \left[\frac{\mu\text{-Teilchen}}{\text{cm}^2}\right]. \quad [13]$$

Beweis: Der Durchsatz von μ-Teilchen durch eine Kugel vom Radius r um das ν-Teilchen ist:

$$\frac{dN_{\nu\mu}}{dt} \left[\frac{\mu\text{-Teilchen}}{\text{sec}}\right] = 4\,\pi\, r^2 \left(- D_{\nu\mu} \frac{dn_\mu}{dr} + n_\mu\, B_{\nu\mu}\, v\mu\, \frac{\bar{e}^2}{r^2}\right)$$

oder

$$\frac{1}{4\,\pi\, D_{\nu\mu}} \frac{dN_{\nu\mu}}{dt} = - r^2 \frac{dn_\mu}{dr} + \frac{B_{\nu\mu}}{D_{\nu\mu}}\, v\mu\, \bar{e}^2\, n_\mu = - d_{\nu\mu} \left[\frac{\mu\text{-Teilchen}}{\text{cm}^2}\right],$$

wenn man die Gleichungen [8] und [10] benutzt, q.e.d. Führt man noch die Integration durch:

$$\int_{\varrho=\infty}^{\varrho=r} \frac{e}{\varrho^2}^{\frac{a_{\nu\mu}}{\varrho}}\, d\varrho = - \frac{1}{a_{\nu\mu}} \left(e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r}} - 1\right) \quad [14]$$

und setzt [14] in [11] ein, dann ergibt sich:

$$n_\mu\,(r) = n_{\mu\infty}\, e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r}} \left[1 - \frac{d_{\nu\mu}}{n_{\mu\infty}\, a_{\nu\mu}} \left(e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r}} - 1\right)\right]. \quad [15]$$

Dies ist der endgültige Ausdruck für die Zahl $n_\mu(r)$ der μ-Teilchen pro cm³ als Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt des ν-Teilchens.

Der nächste Abschnitt 3. wird nun die Berechnung der Konstanten $d_{\nu\mu}$ und damit die Berechnung des gesuchten μ-Teilchenstromes an das ν-Teilchen bringen. Die gesuchte Größe $d_{\nu\mu}$ wird dabei durch die *zweite* Randbedingung für $n_\mu\,(r)$ im Abstand $r_{\nu\mu} = r_\nu + r_\mu$ festgelegt. Dabei ist $r_{\nu\mu} = r_\nu + r_\mu$ der Abstand der Mittelpunkte des ν- und des μ-Teilchens im Augenblick der Berührung. Die *erste* Randbedingung $n_\mu\,(\infty) = n_{\mu,\infty}$ ergab vorher die Gleichung [12] für K mit $K = n_{\mu,\infty}$.

Die *mathematische* Formulierung der zweiten Randbedingung wird je nach der physi-

kalisch sinnvollen Betrachtungsweise verschieden sein. Der folgende Abschnitt unterteilt sich deshalb in zwei Unterabschnitte. Im ersten Unterabschnitt werden wir die Anlagerung eines Aerosolteilchens an ein anderes als einen reinen Diffusionsvorgang im Kontinuum auffassen, im zweiten Unterabschnitt werden dagegen mehr gaskinetische Überlegungen die führende Rolle spielen.

3. Die Berechnung der Aggregationsgeschwindigkeit

a) Die Aggregationsgeschwindigkeit bei alleiniger Anwendung der Kontinuumstheorie auf den Diffusionsvorgang

Wir fassen die Anlagerung der Aerosolteilchen untereinander als einen Diffusionsvorgang im Kontinuum auf, d. h. gaskinetische Begriffe wie z. B. die mittlere freie Weglänge der Aerosolteilchen im Trägergas werden zunächst vernachlässigt.

Die zweite Randbedingung für n_μ lautet dann:

$$n_\mu (r_{\nu\mu}) = 0 \,. \qquad [16]$$

Gleichung [16] ist nur die mathematische Formulierung des physikalischen Tatbestandes, daß ein ν- und ein μ-Teilchen sich im Abstand $r_{\nu\mu} = r_\nu + r_\mu$ berühren und ein neues Teilchen bilden. Das μ-Teilchen – und natürlich ebenso das ν-Teilchen – verschwindet dabei aus seiner Kornfraktion, d. h. im Abstand $r_{\nu\mu}$ vom ν-Teilchen ist die Teilchenkonzentration n_μ der μ-Teilchen stets Null.

Setzt man die zweite Randbedingung [16] in die Gleichung [15] ein, dann sieht man sofort, daß der Ausdruck in der eckigen Klammer verschwinden muß, da der Faktor $n_{\mu,\infty}\, e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} \neq 0$ ist. Damit erhalten wir für den gesuchten Wert von $d_{\nu\mu}$:

$$d_{\nu\mu} = n_{\mu\infty} \frac{a_{\nu\mu}}{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1} \,. \qquad [17]$$

Vor einer ausführlichen Diskussion über die physikalischen Aussagen der Gleichung [17] zur Aggregationsgeschwindigkeit soll noch einiges über die Funktion $n_\mu(r)$ gesagt werden. Zu diesem Zweck wird die Gleichung [17] in [15] eingesetzt, und man erhält:

$$n_\mu (r) = n_{\mu\infty}\, e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r}} \left(1 - \frac{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r}} - 1}{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1} \right) \qquad [18]$$

bzw.

$$n_\mu (r) = n_{\mu\infty} \frac{1 - e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r}} \cdot e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}}{1 - e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}} \,. \qquad [18a]$$

Der Verlauf der Funktion $n_\mu (r)$ ist in Abb. 2 dargestellt.

Für *ungeladene Teilchen* ist $\nu = \mu = 0$ und damit auch $a_{\nu\mu} = 0$. Durch den Grenzübergang $a_{\nu\mu} \to 0$ erhält man dann aus Gleichung [18]:

$$n_\mu (r) = n_{\mu\infty} \left(1 - \frac{r_{\nu\mu}}{r} \right) . \qquad [19]$$

Das ist aber genau die aus der Theorie der Koagulation ungeladener Teilchen bekannte Kurve, die in

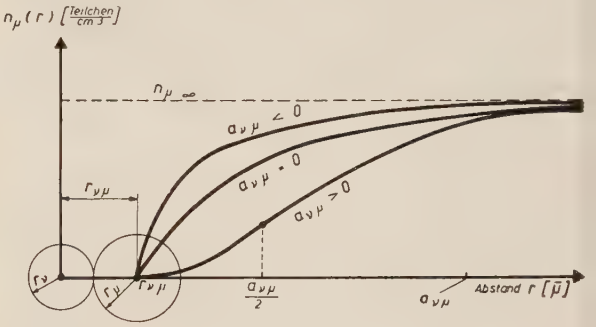


Abb. 2. Die Teilchenkonzentration n_μ (r) als Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt des ν-Teilchens (kontinuumstheoretisch)
$a_{\nu\mu} = 0$: Das ν- und das μ-Teilchen sind ungeladen
$a_{\nu\mu} > 0$: Beide Teilchen tragen Ladungen gleichen Vorzeichens
$a_{\nu\mu} < 0$: Beide Teilchen tragen Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens

Abb. 2 mit der Kennzeichnung $a_{\nu\mu} = 0$ eingetragen ist. Für die Aggregationsgeschwindigkeit maßgebend ist hierbei die Steigung $(dn_\mu/dr)_{r=r_{\nu\mu}}$ im Berührungsabstand $r_{\nu\mu}$.

Für *gleichsinnig* geladene Teilchen ist

$$a_{\nu\mu} = \nu\mu \frac{\bar{e}^2}{kT} > 0 \,.$$

Die Größe

$$\frac{\bar{e}^2}{kT} = 5{,}74 \cdot 10^{-6}\,[\mathrm{cm}] = 0{,}0574\,[\bar{\mu}] \,.$$

(20 °C) hat die Dimension einer Länge und stellt denjenigen Abstand a zweier Elementarladungen dar, bei dem die potentielle Energie $\frac{\bar{e}^2}{a} = kT$ ist. Infolge der abstoßenden Wirkung der unipolaren Ladungen tritt eine starke Verarmung an μ-Teilchen in unmittelbarer Nachbarschaft des Berührungsabstandes $r_{\nu\mu}$ auf. Über die dadurch hervorgerufene Verkleinerung von $(dn_\mu/dr)_{r=r_{\nu\mu}}$ und die damit verbundene Herabsetzung der Koagulationsgeschwindigkeit wird weiter unten ausführlich berichtet werden. Falls $\frac{a_{\nu\mu}}{2} > r_{\nu\mu}$ (d. h. für hinreichend starke Ladungen ν bzw. μ), tritt im Gegensatz zur Kurve $n_\mu (r)$ für ungeladene Aerosolteilchen bei $\frac{a_{\nu\mu}}{2}$ ein Wendepunkt auf. In der Zone zwischen dem

Berührungsabstand $r_{\nu\mu}$ und dem Wendepunkt bei $\frac{a_{\nu\mu}}{2}$ ist die Wirkung der elektrostatischen Abstoßung besonders offensichtlich.

Für *ungleichsinnig* geladene Teilchen ist $a_{\nu\mu} < 0$. Durch die elektrostatische Anziehung wird die Kurve $n_\mu(r)$ gegenüber derjenigen für ungeladene Teilchen völliger, wobei

$$\left(\frac{dn_\mu}{dr}\right)_{r=r_{\nu\mu}}$$

und damit die Aggregationsgeschwindigkeit stark ansteigen.

Nun wollen wir unsere Aufmerksamkeit wieder der Gleichung [17] zuwenden und mit ihrer Hilfe die Auswirkungen der elektrischen Ladungen auf die Aggregationsgeschwindigkeit $\frac{dN_{\nu\mu}}{dt}$ diskutieren. Dazu wird Gleichung [17] noch mit $4\pi D_{\nu\mu}$ multipliziert, und wir erhalten für den μ-Teilchenstrom an ein ν-Teilchen:

$$\left|\frac{dN_{\nu\mu}}{dt}\right| = 4\pi D_{\nu\mu} d_{\nu\mu} = 4\pi D_{\nu\mu} n_{\mu\infty} - \frac{a_{\nu\mu}}{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1} \cdot \cdot \quad [20]$$

Mittels der Beziehung $D_\nu = B_\nu kT$ und mittels der mit der *Cunninghamsc*hen Korrektur versehenen Beweglichkeit

$$B_\nu = \frac{1}{6\pi\eta}\left[\frac{1}{r_\nu}\left(1 + \frac{1}{r_\nu}\left(0{,}1 + 0{,}0333\, e^{-10{,}83\, r_\nu}\right)\right)\right]$$

(η = Zähigkeit) kann man die Gleichung [20] in folgende einfache Form bringen:

$$\frac{dN_{\nu\mu}}{dt} = \frac{W_0}{4} K(r_\nu, r_\mu)\, n_{\mu\infty}\,. \quad [21]$$

Dabei ist

$$W_0 = \frac{8}{3}\frac{kT}{\eta} = 3{,}6 \cdot 10^{-8}\,\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \text{ für Luft, 1 atm, 20° C.} \quad [22]$$

und die dimensionslose Funktion $K(r_\nu, r_\mu)$ ist definiert durch:

$$K(r_\nu, r_\mu) = \left[\frac{1}{r_\nu}\left(1 + \frac{1}{r_\nu}\left(0{,}1 + 0{,}0333\, e^{-10{,}83\, r_\nu}\right)\right) + \frac{1}{r_\mu}\left(1 + \frac{1}{r_\mu}\left(0{,}1 + 0{,}0333\, e^{-10{,}83\, r_\nu}\right)\right)\right] \times r_{\nu\mu} \frac{a_{\nu\mu}/r_{\nu\mu}}{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1} \quad [23]$$

(r_ν und r_μ in $\bar{\mu} = 10^{-4}$ cm gemessen).

In der Gleichung [23] liegt nun der Einfluß der ν- bzw. μ-Elementarladungen der Aerosolteilchen auf die Aggregationsgeschwindigkeit in der Funktion

$$f = f\left(\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right) = \frac{a_{\nu\mu}/r_{\nu\mu}}{e^{a_{\nu\mu}/r_{\nu\mu}} - 1}\,. \quad [24]$$

Der Faktor vor dieser Funktion f in Gleichung [23] stimmt genau mit dem Ausdruck $K(r_\nu, r_\mu)$ für *ungeladene* Teilchen überein. Es soll nun die Funktion $f = \frac{x}{e^x - 1}$ für die physikalisch wichtigen Sonderfälle diskutiert werden:

α) Ungeladene Aerosolteilchen

d. h. $a_{\nu\mu} = 0$. Damit wird $f = 1$, d. h. die Gleichung [21] gibt dann die aus der Koagulationstheorie bekannte Aggregationsgeschwindigkeit für ungeladene Teilchen auch richtig wieder.

β) Starke Teilchenladungen verschiedenen Vorzeichens

Verschiedene Vorzeichen bedeuten $a_{\nu\mu} < 0$. *Starke* Teilchenladungen sollen durch $\left|\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right| \gg 1$ definiert sein (d. h. je größer der Radius der Aerosolteilchen, um so mehr Elementarladungen sind für „starke" Teilchenladungen erforderlich). Dann ergibt sich:

$$f \to \left|\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right|,$$

d. h. die Aggregationsgeschwindigkeit steigt für Aerosolteilchen mit starken entgegengesetzten Ladungen bei gleichbleibenden Radien *proportional* mit dem Produkt $\nu\mu$ der Teilchenladungen.

γ) Starke Teilchenladungen gleichen Vorzeichens

Hier ist $a_{\nu\mu} > 0$ und $\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} \gg 1$. Für die elektrostatische Einflußfunktion erhält man

$$f \to \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\, e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}.$$

Dies ist ein für die Stabilisierung von Aerosolteilchen sehr wichtiges und günstiges Ergebnis; denn da die Aggregationsgeschwindigkeit bei gleichbleibenden Aerosolteilchenradien *exponentiell* mit dem Produkt μ der Ladungen hinuntergeht, darf man für „stark" gleichsinnig aufgeladene Aerosole auch eine starke Koagulationshemmung erwarten. Der für die Koagulation wichtige Unterschied für stark gegensinnig bzw. stark gleichsinnig aufgeladene Aerosole liegt also darin, daß die Koagulations*förderung* nur *proportional*, die Koagulations*hemmung* aber *exponentiell* mit $\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}$ geht.

Beispiele

Diese eben gewonnenen, sehr wichtigen Ergebnisse sollen noch durch einige Beispiele der Anschauung

näher gebracht werden. Betrachten wir in einem Aerosol z. B. die Koagulation der Teilchen mit $r_\nu = r_\mu = 0{,}01\ \bar{\mu}$ untereinander! Dann ist $r_{\nu\mu} = r_\nu + r_\mu = 0{,}02\ \bar{\mu} = 2 \cdot 10^{-6}$ cm. Haben die Teilchen je eine z. B. negative Ladung, dann ist $\nu = \mu = 1$ und damit

$$a_{\nu\mu} = \nu\mu \frac{\bar{e}^2}{kT} = \nu\mu \cdot 5{,}74 \cdot 10^{-6}\ \text{cm} = 5{,}74 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}.$$

Damit ergibt sich für die elektrostatische Einflußfunktion:

$$f = \frac{a_{\nu\mu}/r_{\nu\mu}}{e^{a_{\nu\mu}/r_{\nu\mu}} - 1} = \frac{2{,}87}{e^{2{,}87} - 1}$$

$$= f(2{,}87) = \frac{2{,}87}{17{,}63 - 1} = \frac{2{,}87}{16{,}63} = 0{,}17\ ,$$

d. h. die Aggregationsgeschwindigkeit sinkt bei nur einer Elementarladung auf 17% $\approx 1/6$ des Wertes, der bei ungeladenen Teilchen gelten würde. Man sieht auch, daß bei der Koagulation von derartig kleinen Aerosolteilchen schon eine Elementarladung als starke Ladung zu bezeichnen ist, denn wir hätten die 1 neben der Zahl 17,8 vernachlässigen können und hätten dabei einen relativen Fehler von nur etwa 6,5% gemacht. Erhöhen wir jetzt die Teilchenladungen auf $\nu = \mu = 2$, dann erhalten wir $f = f(11{,}5) = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$, d h. die Koagulationsgeschwindigkeit wäre gegenüber ungeladenen Teilchen um mehr als das 100000fache herabgesetzt! Nehmen wir jetzt statt der gleichsinnigen Ladungen entgegengesetzte Ladungen der koagulierenden Partner an, dann würde bei je einer Ladung die Aggregationsgeschwindigkeit auf den $f(-2{,}87) = 3{,}02$-fachen Wert und bei je zwei Ladungen auf den $f(-11{,}5) = 11{,}5$fachen Wert gegenüber ungeladenen Partikeln ansteigen. Wegen ihres exponentiellen Verlaufs tritt also die Koagulationshemmung viel stärker in Erscheinung als die Koagulationsförderung.

Die Ergebnisse lauten ganz anders, wenn man nicht die Eigenkoagulation sehr kleiner, elektrisch geladener Aerosolteilchen untereinander betrachtet, sondern die Anlagerung dieser sehr kleinen Partikel an wesentlich größere. In der Praxis ist dieses Problem bei der Anlagerung eines feinen Aerosols an einen Staub gegeben.

Es sei z. B. $r_\nu = 1\ \bar{\mu}$ und $r_\mu = 0{,}01\ \bar{\mu}$, d. h. $r_{\nu\mu} = 1{,}01\ \mu$. Mit $\nu = 10$ und $\mu = 2$ wird $a_{\nu\mu} = 1{,}14$ und damit $f(1{,}14) \approx 0{,}5$, d. h. die Anlagerungsgeschwindigkeit der kleinen Aerosolteilchen mit je 2 Elementarladungen an die großen Staubteilchen mit je 10 Ladungen wird durch die elektrostatische Abstoßung nur auf die Hälfte herabgesetzt, während weiter oben gezeigt worden ist, daß die Eigenkoagulation der Aerosolteilchen um das 100000fache herabgesetzt wird. Dieses Ergebnis könnte insofern eine wichtige Bedeutung erlangen, als es durch die elektrische Aufladung eines Aerosols möglich sein müßte, dessen Korngröße klein und die Beweglichkeit seiner Partikel groß zu halten und damit einen guten Anlagerungseffekt an Stäube zu erzielen, sogar an schwach gleichsinnig geladene Stäube. Erst bei 100 Elementarladungen der Staubteilchen von 2 $\bar{\mu}$ Durchmesser würde die Anlagerungsgeschwindigkeit für Aerosolteilchen um den Faktor 100000 herabgesetzt werden.

Um die Aggregatbildung zwischen großen Teilchen zu behindern, müssen z. B. für 1 $\bar{\mu}$-Teilchen ($r_\nu = r_\mu = 1\ \bar{\mu}$) schon 20 Elementarladungen statt nur 2 bei 0,01 μ-Teilchen vorhanden sein, wenn ebenfalls die Aggregationsgeschwindigkeit auf $1/100000$ herabgesetzt werden soll.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Bedeutung der Funktion f für den Koagulationsablauf in elektrisch geladenen Aerosolen zu demonstrieren.

b) Die Aggregationsgeschwindigkeit bei Berücksichtigung der kinetischen Gastheorie

Um die freie Weglänge der Aerosolteilchen im Trägergas zu berücksichtigen, machen wir in Übereinstimmung mit *Arendt* und *Kallmann* (2) folgende vereinfachenden Annahmen. Bis zu einer Entfernung λ von der Oberfläche des ν-Teilchens, wobei λ die mittlere freie Weglänge für μ-Teilchen im Trägergas sei (nicht zu verwechseln mit der mittleren freien Weglänge der Trägergasmoleküle untereinander!), bewegen sich die Teilchen nach der bisher benutzten Gleichung für die Diffusion im Kontinuum. Von dort sollen die μ-Teilchen dann ohne weitere Zusammenstöße mit Trägergasmolekülen auf das ν-Teilchen aufprallen und an ihm haften bleiben. Nach der kinetischen Gastheorie gilt für die Anzahl z der auf die Flächeneinheit in der Zeiteinheit anfallenden μ-Teilchen:

$$z = n_\mu \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3\,kT}{m_\mu}}\ . \qquad [25]$$

Dabei ist m_μ die Masse eines μ-Teilchens. Da $\lambda \ll r_\nu$ ist, kann λ gegenüber r_ν vernachlässigt werden, und man erhält für die Anzahl $\frac{dN_{\nu\mu}}{dt}$ der in der Zeiteinheit auf die Oberfläche des stillstehenden ν-Teilchens aufprallenden μ-Teilchen:

$$\frac{dN_{\nu\mu}}{dt} = -n_\mu \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3\,kT}{m_\mu}} \cdot 4\pi r_{\nu\mu}^2\ . \qquad [26]$$

Berücksichtigt man, daß das ν-Teilchen ebenfalls *Brown*sche Bewegung zeigt, dann wird daraus:

$$\frac{dN_{\nu\mu}}{dt} = -n_\mu \cdot \frac{1}{4} \sqrt{3\,kT \left(\frac{1}{m_\nu} + \frac{1}{m_\mu}\right)} 4\pi r_{\nu\mu}^2 = -$$

$$-n_\mu \sqrt{3\,kT \frac{m_\nu + m_\mu}{m_\nu m_\mu}}\, \pi r_{\nu\mu}^2\ . \qquad [27]$$

Unter Benutzung der Gleichungen [13] und [15] ergibt [27] den Wert für $d_{\nu\mu}$:

$$d_{\nu\mu} = n_{\mu\infty} \frac{a_{\nu\mu}}{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1 + \frac{D_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} 4 \sqrt{\frac{1}{3\,kT} \frac{m_\nu m_\mu}{m_\nu + m_\mu}}\, e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}}\ . \qquad [28]$$

Ebenso wie im vorigen Abschnitt wollen wir auch jetzt zuerst einiges über den Verlauf der Funktion $n_\mu(r)$ aussagen, die bei Berücksichtigung der freien Weglänge für die Aerosolteilchen etwas anders aussieht als im Abschnitt a).

Für *ungeladene* Aerosolteilchen erhält man:

$$n_\mu(r) = n_{\mu,\infty}\left[1 - \frac{r_{\nu\mu}}{r}\,\frac{1}{1+\frac{D_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\,4\sqrt{\frac{1}{3\,kT}\,\frac{m_\nu m_\mu}{m_\nu+m_\mu}}}\right]. \quad [29]$$

Die graphische Darstellung des Funktionsverlaufes gibt Abb. 3.

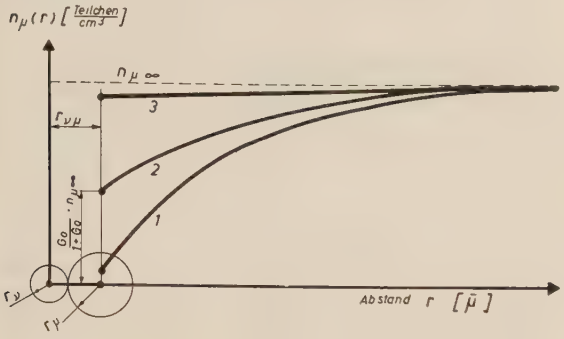


Abb. 3. Die Teilchenkonzentration $n_\mu(r)$ für ungeladene ν- und μ-Aerosolpartikel bei Berücksichtigung der kinetischen Gastheorie.

Kurve 1: $\dfrac{D_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\,4\sqrt{\dfrac{m_\nu m_\mu}{m_\nu+m_\mu}\,\dfrac{1}{3\,kT}} \equiv G_0 \ll 1$

Kurve 2: $G_0 \approx 1$

Kurve 3: $G_0 \gg 1$

Da $n_\mu(r_{\nu\mu})$ nicht mehr Null sein darf, beginnen jetzt die Kurven $n_\mu(r)$ je nach der Größe von

$$G_0 \equiv \frac{D_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\,4\sqrt{\frac{m_\nu m_\mu}{m_\nu+m_\mu}\,\frac{1}{3\,kT}} \quad [30]$$

mehr oder weniger unterhalb von $n_{\mu\infty}$. Für $G_0 \ll 1$ gilt die Kurve 1 der Abb. 3. Da die Übereinstimmung mit der kontinuumstheoretischen Kurve $a_{\nu\mu} = 0$ der Abb. 2 sehr gut ist, darf der gaskinetisch bedingte Korrekturfaktor $\dfrac{1}{1+G_0}$ für $G_0 \ll 1$ in Gleichung [29] vernachlässigt werden. Läßt man G_0 nun wachsen, dann nimmt $n_\mu(r)$ für $G_0 \approx 1$ die Gestalt der Kurve 2 an, um sich für $G_0 \gg 1$ schließlich über die Kurve 3 immer mehr der Grenzkurve $n_\mu(r) \equiv n_{\mu\infty}$ anzuschmiegen.

Für *geladene* Aerosolteilchen nimmt $n_\mu(r)$ folgende Form an:

$$n_\mu(r) = n_{\mu,\infty}\, e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}\left[1 - \frac{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1}{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1 + G_{\nu\mu}}\right] \quad [30]$$

mit

$$G_{\nu\mu} = G_0\,\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\,e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} = \frac{D_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\,\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\,4\sqrt{\frac{1}{3\,kT}\,\frac{m_\nu m_\mu}{m_\nu+m_\mu}}\,e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}. \quad [31]$$

Dabei bewirkt die gaskinetische Korrektur $G_{\nu\mu}$ bei *gleichsinnig geladenen* Aerosolteilchen ähnliche Abänderungen für $n_\mu(r)$ wie bei ungeladenen Teilchen; aus diesem Grunde erübrigt sich auch eine Abbildung des Funktionsverlaufes. Für den Anfangswert $n_\mu(r_{\nu\mu})$ kann man sofort $n_\mu(r_{\nu\mu}) \leq n_{\mu\infty}\, e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}$ aus Gleichung [30] ablesen. Für starke, gleichsinnige Ladungen, die durch $a_{\nu\mu} > 0$ und $\dfrac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} \gg 1$ definiert waren, haben die Kurven $n_\mu(r)$ mit und ohne gaskinetische Korrektur ungefähr den gleichen Verlauf. Wegen $n_\mu(r_{\nu\mu}) \leq n_{\mu\infty}\, e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\lambda\mu}}} \approx 0$ fallen die Anfangspunkte $n_\mu(r_{\nu\mu})$ der Kurven $n_\mu(r)$ für starke Ladungen im kontinuumstheoretischen Fall (Nullpunkt) und im gaskinetisch korrigierten Fall (Umgebung Nullpunkt) fast zusammen. Dagegen können sich die kontinuumstheoretische und die gaskinetisch korrigierte Funktion $n_\mu(r)$ für *ungleichsinnige Ladungen* doch recht erheblich unterscheiden (siehe Abb. 4).

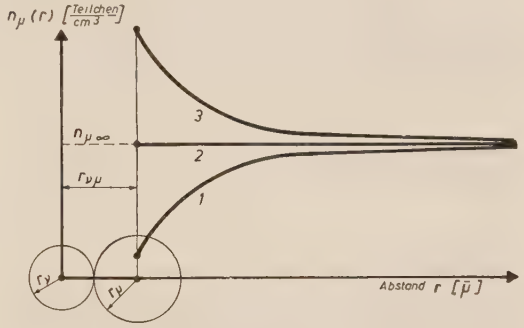


Abb. 4. Die Teilchenkonzentration bei entgegengesetzt geladenen ν- und μ-Teilchen unter Berücksichtigung der gaskinetischen Korrektur G_0 bzw. $G_{\nu\mu}$

Kurve 1: $G_0\left|\dfrac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right| < 1$

Kurve 2: $G_{\nu\mu}\, e^{-a_{\nu\mu}/r_{\nu\mu}} = G_0\,\dfrac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} = -1$

Kurve 3: $G_0\left|\dfrac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right| > 1$

Wird nämlich der Betrag der gaskinetischen Korrektur $G_0\left|\dfrac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right| > 1$, dann wird $n_\mu(r_{\nu\mu}) > n_{\mu\infty}$, d. h. in der Umgebung des ν-Teilchens tritt im Gegensatz zu der bisher bekannten *Verarmung* nunmehr eine *Anreicherung* von μ-Teilchen ein (siehe Kurve 3 der Abb. 4). Für $\left|\dfrac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right| \gg 1$ und $G_{\nu\mu} \ll 1$ gilt dann die Formel

$$n_\mu(r_{\nu\mu}) = n_{\mu\infty}\, G_0\left|\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right|. \quad [32]$$

Physikalisch bedeutet dies, daß wegen $\dfrac{dn_\mu}{dr} < 0$ der μ-Teilchentransport durch die normale Diffusion vom Teilchen *weggerichtet* ist. Die Zuführung der μ-Teilchen erfolgt also nur dadurch, daß der durch die elektrostatische Anziehung hervorgerufene Teilchenstrom überwiegt.

Nunmehr können wir uns dem Einfluß der gaskinetischen Korrektur $G_{\nu\mu}$ (bzw. G_0) auf die Aggregationsgeschwindigkeit $\dfrac{dN_{\nu\mu}}{dt}$ zuwenden. Die für den kontinuumstheoretischen Fall gültige Gleichung [21] bleibt be-

stehen, nur die Koagulationsfunktion $K(r_\nu r_\mu)$ nimmt bei Berücksichtigung der kinetischen Gastheorie die etwas veränderte Form

$$K(r_\nu, r_\mu) = \left[\frac{1}{r_\nu}\left(1+\frac{1}{r_\nu}\left(0{,}1+0{,}0333\, e^{-10{,}83\, r_\nu}\right)\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{r_\mu}\left(1+\frac{1}{r_\mu}\left(0{,}1+0{,}0333\, e^{-10{,}83\, r_\mu}\right)\right)\right] r_{\nu\mu} \times$$
$$\times \frac{a_{\nu\mu}/r_{\nu\mu}}{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1 + G_0 \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}} \qquad [33]$$

an.

Der Einfluß der elektrischen Ladungen sowie die Berücksichtigung der Gaskinetik sei wiederum in der Einflußfunktion f zusammengefaßt, die ähnlich wie Gleichung [24] folgende Form hat:

$$f = \frac{a_{\nu\mu}/r_{\nu\mu}}{e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} - 1 + \frac{D_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} 4 \sqrt{\frac{1}{3\,kT} \frac{m_\nu m_\mu}{m_\nu + m_\mu}}\, e^{\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}}. \qquad [34]$$

Die Diskussion der physikalisch wichtigen Sonderfälle sei in Ablehnung an den kontinuumstheoretischen Fall schnell durchgeführt.

α) Ungeladene Aerosolteilchen,

d. h. $a_{\nu\mu} = 0$. Es wird

$$f = \frac{1}{1 + \frac{D_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} 4 \sqrt{\frac{1}{3\,kT} \frac{m_\nu m_\mu}{m_\nu + m_\mu}}} = \frac{1}{1+G_0}.$$

Die Berücksichtigung der gaskinetischen Korrektur G_0 ergibt also eine Verminderung der Aggregationsgeschwindigkeit.

β) Starke Teilchenladungen verschiedenen Vorzeichens,

d. h. $a_{\nu\mu} < 0$, $\left|\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right| \gg 1$. Es sei noch einmal daran erinnert, daß für „starke Ladungen" der Teilchenabstand, in dem die potentielle Energie der Ladungen gleich kT ist, groß gegen den Berührungsabstand der Teilchen sein muß. Dann ergibt sich

$$f = -\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} \frac{1}{1-G_{\nu\mu}}.$$

Mit wachsendem $\left|\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right|$ geht $G_{\nu\mu} \to 0$, so daß man schließlich $f = -\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} = \left|\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}\right|$ erhält, d. h. die gaskinetische Korrektur fällt für hinreichend starke, entgegengesetzte Ladungen schließlich weg.

γ) Starke Teilchenladungen gleichen Vorzeichens,

d. h. $a_{\nu\mu} > 0$, $\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} \gg 1$. Man findet

$$f = \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} e^{-\frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} \frac{1}{1+G_0 \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}.$$

Die gaskinetisch bedingte Korrektur fällt also nur für $G_0 \to 0$ weg.

Beispiele

Da die für den kontinuumstheoretischen Fall gebrachten Beispiele im wesentlichen ihre Gültigkeit behalten, braucht nur der Einfluß der gaskinetischen Korrektur G_0 bzw. $G_{\nu\mu}$ betrachtet zu werden.

Für die Koagulation der *feinen* Aerosolteilchen *untereinander* ($r_\nu = r_\mu = 0{,}01\ \bar{\mu}$) gilt

$$G_0 = \frac{D_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} 4 \sqrt{\frac{m_\nu m_\mu}{m_\nu + m_\mu} \frac{1}{3\,kT}} = 2{,}78 \text{ für } T = 293\,^\circ\text{K}$$

und die Teilchendichte $\varrho = 1$ g/cm³ (Wassertröpfchen). Für ungeladene Aerosolteilchen bedeutet dies eine Herabsetzung der Aggregationsgeschwindigkeit auf etwa $^1/_4$ gegenüber dem kontinuumstheoretischen Fall. Haben die Aerosolteilchen je eine Ladung ($\nu = \mu = 1$), dann wird $G_0 \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} = 7{,}98$, d. h. für gleichsinnige Ladungen wird der Korrekturfaktor $\frac{1}{1+G_0 \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} = \frac{1}{8{,}98}$, während für ungleichsinnige Ladungen $G_{\nu\mu} = -0{,}452$ und damit $\frac{1}{1-G_{\nu\mu}} = \frac{1}{1{,}452} \approx 0{,}689$ wird. Der Einfluß der gaskinetischen Korrektur auf die Aggregationsgeschwindigkeit ist also im Fall entgegengesetzter Ladungsvorzeichen wesentlich geringer. Allerdings tritt die vorher beschriebene Anreicherung von μ-Teilchen in der Umgebung des ν-Teilchens schon ein, und zwar ist $n_\mu(r_{\nu\mu}) = 5{,}72\, n_{\mu\infty}$, d. h. die Konzentration der μ-Teilchen im Berührungsabstand ist 5,72fach größer als in sehr großer Entfernung vom ν-Teilchen. Bei je 2 Elementarladungen der Aerosolteilchen ($\nu = \mu = 2$) wird nunmehr die gaskinetische Korrektur der Aggregationsgeschwindigkeit $\frac{1}{1+G_0 \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} = \frac{1}{1+31{,}92}$ bzw. $\frac{1}{1-G_{\nu\mu}}$ $= \frac{1}{1+3{,}2\cdot 10^{-4}} \approx 1 - 3{,}2\cdot 10^{-4} \approx 1$ für gleichsinnige bzw. ungleichsinnige Ladungen. Für ungleichsinnige Ladungen genügt also zur Berechnung der Aggregationsgeschwindigkeit die Kontinuumstheorie. Die Anreicherung der μ-Teilchen kann sofort nach der Näherungsformel [32] zu $n_\mu(r_{\nu\mu}) = 31{,}92\, n_{\mu\infty}$ hingeschrieben werden.

Betrachten wir nunmehr die Anlagerung von *kleinen* Aerosolteilchen an *wesentlich größere* ($r_\nu = 1\ \bar{\mu}$, $r_\mu = 0{,}01\ \bar{\mu}$). Jetzt ist $G_0 = 0{,}039$, d. h. für ungeladene Aerosolteilchen kann die gaskinetische Korrektur vernachlässigt werden. Für z. B. $\nu = 225$ und $\mu = 2$ Ele-

mentarladungen wäre im unipolaren Fall $\frac{1}{1 + G_0 \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}}$ $= \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$, während bei entgegengesetzten Ladungsvorzeichen $G_{\nu\mu} = -e^{-25,5}$ in $\frac{1}{1 - G_{\nu\mu}}$ vernachlässigt werden darf. Im letzten Fall wäre die Teilchenkonzentration konstant $n_\mu(r) \equiv n_{\mu\infty}$.

Schließlich ergibt sich für die Aggregation der *gröberen* Aerosolteilchen *untereinander* ($r_\nu = r_\mu = 1\bar{\mu}$) der Wert für G_0 zu $G_0 = 0{,}022$. Für ungeladene Teilchen ist also auch hier die gaskinetische Korrektur ziemlich belanglos. Es müßten die Aerosolteilchen z. B. schon $\nu = 36$ bzw. $\mu = 44$ Ladungen tragen, damit im unipolaren Fall wieder $\frac{1}{1 + G_0 \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$ wird. Für entgegengesetzte Ladungen könnte dann $G_{\nu\mu} = -e^{-45,5}$ in $\frac{1}{1 - G_{\nu\mu}}$ ebenfalls vernachlässigt werden.

Für $n_\mu(r)$ findet man im letzten Fall wieder $n_\mu(r) \equiv n_{\mu\infty}$.

Vor Beginn des nächsten Abschnittes sollen noch einige Bemerkungen zur Literatur gemacht werden, die im Zusammenhang mit den bisherigen Ergebnissen steht. Nach der Aufstellung und Lösung der Differentialgleichung für die Aggregationsgeschwindigkeit wurde versucht, durch einen Grenzübergang die entsprechende Formel der Arbeit von *Arendt* und *Kallmann* (2) zu gewinnen. Da diese Verfasser die Diffusion von Ionen an geladenen Nebelteilchen berechnen, braucht man in Formel [33] nur $m_\nu \to \infty$ und $r_{\nu\mu} \to r_\nu$ gehen zu lassen und außerdem gleichsinnige Ladungen anzunehmen. Unsere so gewonnene Formel enthält aber einen Term mehr als die entsprechende Formel [8], Seite 427, aus der Arbeit von *Arendt* und *Kallmann**).

Eine Nachrechnung ergab, daß die Verfasser bei der Ausführung des Integrals ihrer Gleichung [7] den Wert des Integrals an der unteren Grenze $r = \infty$ vernachlässigt haben. Diese Vernachlässigung fällt bei ihrem Problem der starken Ladungen auch nicht ins Gewicht. Macht man aber den Grenzübergang von geladenen zu ungeladenen Aerosolteilchen, dann würde man bei Vernachlässigung dieser Größe die Aussage erhalten, daß ungeladene Teilchen überhaupt nicht koagulieren, was natürlich nicht stimmt.

Ebenso würde sich für schwache Ladungen eine viel zu kleine Aggregationsgeschwindigkeit ergeben.

Weiterhin hat sich *Kunkel* (3, 4) mit elektrisch geladenen Aerosolen befaßt. In seiner Arbeit (3) berechnet *Kunkel* die Aggregation von groben Aerosolpartikeln ($r = 0{,}5$ bis $10\,\bar{\mu}$) unter dem Einfluß der *Coulomb*schen Anziehung bzw. Abstoßung und der Sedimentationsgeschwindigkeit. Dipolkräfte und Diffusion (*Brown*sche Bewegung) werden vernachlässigt. Die zweite Arbeit (4) behandelt die Auf- und Umladung von groben Aerosolen durch in der Luft befindliche Ionen. Die Aerosolteilchenkonzentration soll dabei so klein sein, daß keine merkliche Koagulation des Aerosols eintritt.

Patterson (5) versucht, statistische Aussagen über die Koagulation für die Grenzfälle eines schwach- bzw. hochgeladenen Aerosols zu machen, ohne dabei die elektrischen Kräfte genauer zu berücksichtigen.

4. Die Aufstellung der Integro-Differentialgleichung für Kornverteilungen zur Berechnung des zeitlichen Koagulationsablaufes in elektrisch geladenen Aerosolen

Es soll nun versucht werden, die Gleichung für die Änderung der Kornverteilungen eines Aerosols aufzustellen. Um kontinuierliche Aerosolteilchenspektren zuzulassen, werde $n_\mu(r, t)$ jetzt so definiert, daß $n_\mu(r, t)\, dr$ ($\mu = -\infty$ bis $\mu = +\infty$; ganzzahlig) die Anzahl der Aerosolteilchen im Kubikzentimeter zur Zeit t angibt, die μ elektrische Elementarladungen tragen und deren Radius zwischen r und $r + dr$ liegt.

Zur Aufstellung der Fundamentalgleichung für die Änderung von Kornverteilungen genügt die alleinige Kenntnis der Koagulationsfunktion [23] bzw. [33] für elektrisch geladene Aerosole allerdings noch nicht. Die elektrischen Ladungen bewirken nämlich nicht nur eine Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit, sondern außerdem ein Auseinandertreiben der Aerosolteilchen desjenigen Ladungsvorzeichens, das mit dem Vorzeichen der Überschußladung im betrachteten Volumenelement übereinstimmt. Erzeugen die Aerosolteilchen in einem Raumelement z. B. eine negative Überschußladung, dann wird diese die negativ geladenen Aerosolpartikel abstoßen, und es wird eine Verarmung bzw. Verdünnung der negativen Teilchen eintreten. Dagegen werden die positiv geladenen

---

*) Die vollständige Gleichung [8] in der Arbeit von *Arendt* und *Kallmann*, S. 427, müßte lauten:

$$\frac{edn}{dt}\left(1 + \frac{x\,c\,4\pi a^2}{4\pi n B e}\left(1 - e^{-\frac{ne^2}{akT}}\right)\right) = 4\pi a^2 x c f_\infty e^{-\frac{ne^2}{akT}}.$$

In unserer Schreibweise ausgedrückt, fehlt bei *Arendt* und *Kallmann* die -1 in

$$f = \frac{x}{ex - 1 + G_0 x e^x}, \text{ wobei } x = \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}}.$$

Teilchen sich dort konzentrieren, da die negative Überschußladung anziehend auf positiv geladene Aerosolpartikel wirkt. Insgesamt baut sich im allgemeinen die Überschußladung durch die von ihrem elektrischen Feld hervorgerufene Bewegung der elektrisch geladenen Aerosolteilchen selbst ab. Die Größe dieses Effektes soll im folgenden berechnet werden.

Es sei $\bar{R}$ irgendeine zur Beschreibung der geometrischen Verhältnisse geeignete Koordinatenkombination (z. B. x, y, z für kartesische Koordinaten oder r, ϑ, φ für räumliche Polarkoordinaten). Dann gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial n_\mu(\bar{R}, r, t)}{\partial t} = -\operatorname{div}\left((n_\mu(\bar{R}, r, t) \cdot \bar{v}_\mu(\bar{R}, r, t)\right). \quad [35]$$

Dabei sei $\bar{v}_\mu(\bar{R}, r, t)$ die Geschwindigkeit derjenigen Aerosolteilchen vom Radius r zur Zeit t und am Ort $\bar{R}$, die μ elektrische Elementarladungen tragen. $n_\mu(\bar{R}, r, t)\, dr$ gibt die Anzahl dieser Teilchen im Kubikzentimeter. Mit der Beweglichkeit $B(r)$ und der durch die Aerosolteilchen hervorgerufenen elektrischen Feldstärke $\bar{E}(\bar{R}, t)$ wird aus [35]:

$$\frac{\partial n_\mu}{\partial t}(\bar{R}, r, t) = -\operatorname{div}\left(n_\mu(\bar{R}, r, t) \cdot B(r) \cdot \bar{E}(\bar{R}, t)\, \mu\, \bar{e}\right) =$$
$$= -B(r)\, \mu\, \bar{e}\left[\bar{E} \operatorname{grad} n_\mu + n_\mu \operatorname{div} \bar{E}\right]. \quad [36]$$

Mit dem elektrostatischen Gesetz:

$$\operatorname{div} \bar{E} = \frac{\bar{\varrho}}{\varepsilon_0} \text{ bzw. } \operatorname{div} E = 4\pi\bar{\varrho} \quad [37]$$

($\bar{\varrho}$ = elektrische Raumladungsdichte, ε_0 = Influenzkonstante) und dem Ausdruck für die elektrische Raumladungsdichte

$$\bar{\varrho}(\bar{R}, t) = \sum_{\nu=-\infty}^{\nu=+\infty} \nu\, \bar{e} \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} n_\nu(\bar{R}, \varrho, t)\, d\varrho \quad [38]$$

erhält man:

$$\operatorname{div} \bar{E}(\bar{R}, t) = \frac{\bar{e}}{\varepsilon_0} \sum_{\nu=-\infty}^{\nu=+\infty} \nu \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} n_\nu(\bar{R}, \varrho, t)\, d\varrho\,. \quad [39]$$

In der Praxis wird die Aerosolverteilung nun anfänglich meist homogen sein (z. B. infolge gründlicher Durchmischung mittels eines Ventilators oder infolge atmosphärischer Turbulenz usw.), d. h. die Teilchenzahlkonzentration n hängt *anfänglich* nicht von $\bar{R}$ ab. Es taucht nun die Frage auf, ob diese homogene Verteilung des Aerosols im Laufe der Zeit gestört wird.

Bei *bipolar* aufgeladenen Aerosolen kann diese anfängliche Homogenität der Aerosolverteilung bei Aufhören des Turbulenzeinflusses in der Nähe einer die Aerosolwolke begrenzenden Wand im Laufe der Zeit tatsächlich wieder verloren gehen, wie man sich leicht klar machen kann; denn in einem bipolar aufgeladenen Aerosol mit z. B. negativer Überschußladung werden die negativ geladenen Teilchen zur Wand hin strömen und an ihr haften bleiben, während die positiv geladenen Teilchen von der Wand wegströmen werden. Dadurch bildet sich unmittelbar an der Wand eine mit der Zeit immer dicker werdende Schicht aus, die nur negative und keine positiven Teilchen mehr enthält. Weiter im Innern der Aerosolwolke findet man dagegen noch die ursprüngliche Homogenität der Aerosolverteilung (Beweis folgt).

Bei *unipolar* geladenen Aerosolen werden alle Teilchen dagegen stets zur begrenzenden Wand hin strömen, wodurch die Homogenität der Aerosolverteilung automatisch erhalten bleibt (Beweis folgt).

Der Beweis für die Erhaltung der Homogenität in einer unendlich ausgedehnten Aerosolwolke ist leicht zu führen. Denn wegen der unendlich großen Ausdehnung und der homogenen Anfangsverteilung (n_μ unabhängig von $\bar{R}$) ist grad $n_\mu \equiv 0$ zur Zeit $t = 0$. Außerdem ist dann n_μ div $\bar{E}$ in Gleichung [36] wegen [39] unabhängig von $\bar{R}$, und damit ist $\frac{\partial n_\mu}{\partial t}$ unabhängig von $\bar{R}$ für alle Zeiten t, d. h. die Homogenität der Aerosolverteilung bleibt erhalten.

Für unendlich ausgedehnte Aerosolwolken erhält man bei homogener Anfangsverteilung, d. h. grad $n_\mu \equiv 0$, aus [36] und [39]:

$$\frac{\partial n_\mu}{\partial t}(r, t) = -B(r)\, \mu\, \frac{\bar{e}^2}{\varepsilon_0} \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \nu \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} n_\nu(\varrho, t)\, d\varrho\,. \quad [40]$$

Gleichung [40] gibt nun die zeitliche Änderung der Teilchenzahlkonzentration infolge der Wanderung der geladenen Aerosolteilchen in dem von ihnen selbst erzeugten elektrischen Feld wieder.

Außerdem ist für die zeitliche Änderung der Teilchenzahl im cm³ aber noch die Koagulation zu berücksichtigen. Die von *Müller* (6) sowie *Goldman* (7) angegebene Integro-Differentialgleichung, welche auf die bahnbrechenden Arbeiten von *Smoluchowski* (8) zurückgeht, muß für elektrisch geladene Aerosole allerdings noch weitgehend umgeformt werden. Einmal muß die neu gefundene Koagulationsfunktion $K(r, \varrho)$ in der Form der Gleichung [33] benutzt werden. (In Gleichung [33] denke man sich r_ν durch r, r_μ durch ϱ und $r_{\nu\mu}$ durch $r + \varrho$ ersetzt.)

Dann muß noch berücksichtigt werden, daß ein Teilchen mit μ-Ladungen nur entstehen kann, wenn zwei Teilchen mit ν- bzw. $\mu-\nu$-Ladungen zusammenstoßen, wobei ν von $-\infty$ bis $+\infty$ (ganzzahlig) laufen kann. Dagegen verschwindet jedes Teilchen aus seiner Fraktion, welches mit einem anderen Teilchen beliebiger Ladung und Größe zusammenstößt.

Damit ergibt sich für die Änderung der Kornverteilungen elektrisch geladener Aerosole folgende Integro-Differentialgleichung als Fundamentalgleichung:

$$\frac{\partial n_\mu}{\partial t}(r,t) = \frac{W_0}{4}\left\{ r^2 \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \int_{\varrho=0}^{\varrho=\frac{r}{\sqrt[3]{2}}} K\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3},\varrho\right) n_\nu(\varrho,t)\, \frac{n_{\mu-\nu}\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3},t\right)}{\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}\right)^2}\, d\varrho \right.$$

$$\left. - n_\mu(r,t) \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} K(r,\varrho)\, n_\nu(\varrho,t)\, dt - h(r)\, a\, \mu\, n_\mu(r,t) \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \nu \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} n_\nu(\varrho,t)\, d\varrho \right\} \qquad [41]$$

mit $h(r) = \frac{1}{r}\left(1 + \frac{1}{r}(0{,}1 + 0{,}0333\, e^{-10{,}83\, r})\right)\left[\frac{1}{\mu}\right]$
(r in $\bar{\mu} = 10^{-4}$ cm gemessen)
und $a = \frac{\bar{e}^2}{kT} = 0{,}057\ [\bar{\mu}]$.

(Bei der Umformung des Ausdruckes [40] ist die Beziehung $B(r) = h(r)\frac{W_0}{16\pi kT}$ im c.g.s. System $\left[\left(\text{d.h. } \frac{1}{\varepsilon_0} \to 4\pi\right)\right]$ benutzt worden.)

Die Fundamentalgleichung gilt unter der Voraussetzung, daß zwei kugelförmige Aerosolteilchen bei einem Zusammenstoß ein neues Teilchen von Kugelgestalt bilden, dessen Volumen gleich dem Volumen der beiden stoßenden Partner ist. Diese Annahme ist für Flüssigkeitströpfchen exakt erfüllt, für feste Aerosolteilchen gilt sie mehr oder weniger statistisch.

Gleichung [41] gestattet nun, wenn zur Zeit $t = 0$ ein beliebig vorgegebenes Aerosol mit beliebig vorgegebener Ladungsverteilung vorhanden ist, für jeden späteren Zeitpunkt t die Größenverteilung und die Ladungsverteilung der Aerosolteilchen zu berechnen. Allerdings ist der Rechenaufwand so erheblich, daß der allgemeine Fall nur mit elektronischen Rechenmaschinen zu bewältigen ist.

Für einen wichtigen Sonderfall läßt sich die Lösung der Gleichung [41] allerdings leicht finden. Es liege ein *unipolar* aufgeladenes Aerosol vor, dessen Teilchen alle den gleichen Radius r haben und außerdem alle μ-Ladungen tragen. Sind die Ladungen so stark, daß die Koagulation praktisch unterdrückt wird (das bedeutet Streichung der ersten beiden Terme in Gleichung [41]), dann findet man als Differentialgleichung für $n(t)$ ($n(t)$ soll in diesem Spezialfall nicht die Dimension $\left[\frac{1}{\text{cm}^3\,\bar{\mu}}\right]$ haben, sondern $\left[\frac{1}{\text{cm}^3}\right]$):

$$\frac{dn}{dt} = \frac{W_0}{4} h(r)\, a\, \mu^2\, n^2(t). \qquad [42]$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + t/t_h} \qquad [43]$$

mit der Halbwertszeit

$$t_h = \frac{4}{W_0\, h(r)\, a\, \mu^2}\, \frac{1}{n_0} \qquad [44]$$

(n_0 = Aerosolteilchenzahl pro cm³ zur Zeit $t = 0$).

Das Gesetz [43] stimmt zwar rein formal, jedoch nicht in der physikalischen Aussage mit dem Gesetz von *Smoluchowski* überein. Die Formel von *Smoluchowski* gibt näherungsweise die Abnahme der Teilchenzahl infolge der Koagulation in einem *ungeladenen* Aerosol an, während die Gleichung [43] exakt die Abnahme der Teilchenzahl infolge der durch die elektrostatische Abstoßung eintretenden Verdünnung bei *ausgeschalteter* Koagulation angibt. Dieser Unterschied macht sich auch in den makroskopischen Eigenschaften des Aerosols bemerkbar. Bei einem nach *Smoluchowski* koagulierenden Aerosol bleibt die Aerosolkonzentration $\frac{\text{mg Aerosolsubstanz}}{\text{m}^3}$ konstant (die Teilchen seien stets so klein, daß die Sedimentation vernachlässigt werden kann), und die Streulichtintensität wächst im Laufe der Zeit an. Dagegen sinken bei einem stark unipolar aufgeladenen Aerosol infolge der elektrostatischen Verdünnung sowohl die Aerosolkonzentration als auch die Streulichtintensität zeitlich rasch ab.

Ein Zahlenbeispiel möge die infolge der elektrostatischen Abstoßung eintretende Aerosolverdünnung noch der Anschauung etwas näher bringen.

Für ein Aerosol von z. B. $n_0 = 2 \cdot 10^6$ Teilchen/cm³, deren Radius $r = 0{,}01\ \mu$ beträgt und die jeweils $\mu = 2$ Elementarladungen tragen, beträgt die Halbwertszeit $t_h = 10{,}5$ sec. Ein derartig unipolar aufgeladenes Aerosol wäre zwar stabil in bezug auf die Koagulation, aber sehr instabil in bezug auf die Verdünnung infolge der elektrostatischen Abstoßung.

Übrigens kann man aus der Integro-Differentialgleichung [41] noch eine wichtige Beziehung zwischen der Teilchenzahl und der Zeit ablesen. Die Lösungen n_μ ($\mu = -\infty$ bis $\mu = +\infty$, ganzzahlig) der Gleichung [41] für die verschiedenen μ-fachgeladenen Kornverteilungen eines Elektro-Aerosols zur Zeit t sind mit α multipliziert die Lösungen $\alpha\, n_\mu$ für ein anderes Aerosol zur Zeit t/α. Diese Teilchenzahl-Zeit-Relation bedeutet, anders ausgedrückt, folgendes: Hat man in einem n_μ; r-Koordinatensystem die Kurven n_μ mit der Zeit t als Parameter aufgetragen und multipliziert die an der n_μ-Achse aufgetragenen Teilchenzahlwerte z. B. mit 3, dann stellen die Kornverteilungskurven Lösungen für ein Aerosol mit der dreifachen Teilchenzahl zu den Zeiten $t/3$ dar.

5. Einige numerische Lösungen der Fundamentalgleichung für die Kornverteilungsänderung in elektrisch geladenen Aerosolen

Mit Hilfe eines elektronischen Rechenautomaten IBM 650 wurden einige Kornverteilungen gemäß der Integro-Differentialgleichung [41] berechnet.

Um den Rechenaufwand und damit die Programmierungsarbeit für die ersten Rechnungen nicht allzu groß werden zu lassen, wurden elektrisch unipolar aufgeladene Aerosole zugrunde gelegt, bei denen die Teilchenladung proportional dem Teilchenvolumen ist. Unter diesen Voraussetzungen braucht man nur eine einzige Kornverteilung als Funktion der Zeit zu berechnen, denn mit dem Radius eines Aerosolteilchens kennt man sein Volumen und damit auch seine elektrische Ladung. Die Summenzeichen in der Gleichung [41] kommen dadurch in Fortfall. Mathematisch drücken sich die gemachten Voraussetzungen folgendermaßen aus!

Wenn r_0 der Radius der kleinsten vorkommenden Aerosolteilchen mit der Grundladung σ ist, dann ist die Ladung eines Teilchens vom Radius r durch $\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \sigma$ gegeben. Die Proportionalität der Teilchenladung mit dem Teilchenvolumen ist durch diesen Ansatz erfüllt. Der Tatsache, daß die Anzahl der Ladungen wegen der Unteilbarkeit der Elementarladung eigentlich stets ganzzahlig sein müßte, kann natürlich durch den Ausdruck $\left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \sigma$ nicht Rechnung getragen werden. Die dadurch hervorgerufene Ungenauigkeit, die mit wachsender Grundladung immer unwesentlicher wird, wurde als nicht schwerwiegend gefunden und für die anfänglichen Rechnungen in Kauf genommen.

Mit

$$a_{\nu\mu} = a \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \left(\frac{\varrho}{r_0}\right)^3 \sigma^2 \quad \text{und} \quad \frac{a_{\nu\mu}}{r_{\nu\mu}} = \frac{a_{\nu\mu}}{r+\varrho} \equiv x$$

lautet die Koagulationsfunktion $K(r, \varrho)$ in der Form der Gleichung [23]

$$K(r,\varrho) = \left[\frac{1}{r}\left(1 + \frac{1}{r}\left(0{,}1 + 0{,}0333\, e^{-10{,}83\, r}\right)\right) + \frac{1}{\varrho}\left(+\frac{1}{\varrho}\left(0{,}1 + 0{,}0333\, e^{-10{,}83\, \varrho}\right)\right)\right] \times (r+\varrho)\frac{x}{e^x - 1} \qquad [45]$$

und die Fundamentalgleichung [41] lautet jetzt

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = \frac{W_0}{4}\left\{ r^2 \int_{\varrho=0}^{\varrho=\frac{r}{\sqrt[3]{2}}} K\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}, \varrho\right) n(\varrho,t) \frac{n\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}, t\right)}{\left(\sqrt[3]{r^3-\varrho^3}\right)^2} d\varrho - n(r,t) \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} K(r,\varrho)\, n(\varrho,t)\, d\varrho - h(r)\, a\, \sigma^2 \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 n(r,t) \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} n(\varrho,t) \left(\frac{\varrho}{r_0}\right)^3 d\varrho \right\}. \qquad [46]$$

Die Integro-Differentialgleichung wurde nun für drei verschieden stark aufgeladene Aerosole mittels eines elektronischen Rechenautomaten gelöst (Abb. 5, 6 und 7).

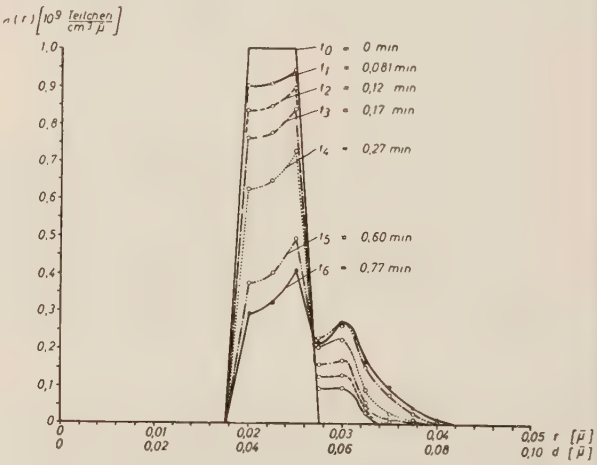


Abb. 5. Der zeitliche Koagulationsablauf in einem elektrisch ungeladenen Aerosol

Dabei stimmen die Formen der Anfangskornverteilungen zur Zeit $t = 0$ vollkommen überein. Der Einfachheit halber und des besseren Vergleichs wegen wurden Trapezkurven als Anfangsverteilungen gewählt. Abb. 5 gibt ein ungeladenes Aerosol, Abb. 6 ein mittelstark geladenes ($\sigma = 1$) und Abb. 7 ein stark geladenes Aerosol ($\sigma = 2$) wieder. Die Teilchenvolumen der größten Teilchen sind anfänglich doppelt so groß wie die Volumen der kleinsten Teilchen, das gleiche gilt damit auch für die elektrischen Ladungen.

Das verschiedene Verhalten der Aerosole springt sofort ins Auge. Das ungeladene Aerosol koaguliert sehr schnell, man sieht,

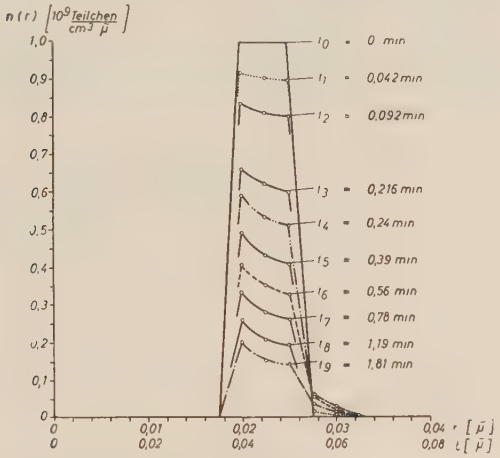


Abb. 6. Der zeitliche Koagulationsablauf in einem elektrisch unipolar geladenen Aerosol (mittelstarke Aufladung)

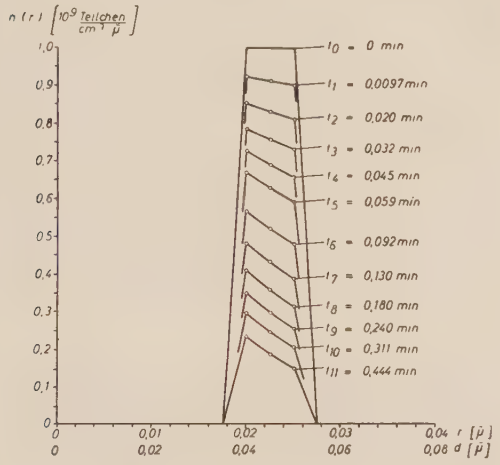


Abb. 7. Der zeitliche Koagulationsablauf in einem elektrisch unipolar geladenen Aerosol (starke Aufladung)

wie im Laufe der Zeit immer größere Aggregate entstehen. Das mittelstark geladene Aerosol koaguliert dagegen nur noch schwach – es bilden sich nur wenige größere Aggregate –, dafür setzt aber schon eine merkliche Teilchenabnahme durch die Verdünnung des Aerosols infolge der elektrostatischen Abstoßung ein. Das stark geladene Aerosol koaguliert überhaupt nicht mehr; dafür geht die elektrische Verdünnung noch wesentlich schneller als beim mittelstark geladenen Aerosol vonstatten.

Die Gesamtteilchenzahl $N(t)$ pro cm³ – dargestellt durch den von der Kornverteilungskurve und der r-Achse begrenzten Flächeninhalt

$$N(t) = \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} n(\varrho, t)\, d\varrho \left[\frac{1}{\mathrm{cm}^3}\right] \qquad [47]$$

nimmt am schnellsten bei dem stark geladenen Aerosol ab, und zwar ausschließlich durch elektrostatische Verdünnung. Bei dem ungeladenen Aerosol nimmt die Teilchenzahl pro cm³ am langsamsten ab, hier aber ausschließlich durch Koagulation.

Die anfängliche Teilchenzahl $N(0)$ für $t = 0$ beträgt für die drei Aerosole $7{,}5 \cdot 10^6$ Aerosolteilchen pro cm³. Würde man für $N(0)$ die um den Faktor 100 kleinere Teilchenzahl 75000 Teilchen pro cm³ wählen – also Werte, wie sie etwa in der Meteorologie auftreten –, dann müßte man sämtliche Zeitwerte mit dem Faktor 100 multiplizieren. Die Richtigkeit derartiger Änderungen folgt direkt aus der vorhin erwähnten Teilchenzahl-Zeit-Relation.

Die relative Streulichtintensität $S(t)$ als Funktion der Zeit läßt sich ebenfalls leicht durch Integralbildung berechnen, da man die Gültigkeit des *Rayleigh*schen Streuungsgesetzes voraussetzen kann. Der Ausdruck lautet:

$$S(t) = \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} \varrho^6\, n(\varrho, t)\, d\varrho\,. \qquad [48]$$

Die Streulichtintensität steigt nach den Rechnungen im ungeladenen Aerosol rasch an. Aber schon im mittelstark geladenen Aerosol wird die Streulichtzunahme infolge Koagulation durch die Abnahme infolge der elektrostatischen Verdünnung des Aerosols mehr als kompensiert. Im stark geladenen Aerosol fällt der Streulichtwert dann noch schneller ab als im mittelstark geladenen.

Beim mittelstark geladenen Aerosol ist es übrigens bemerkenswert, daß die Zahl der durch Koagulation gebildeten größeren Aggregate zur Zeit $t_4 = 0{,}24$ min am größten ist. Infolge ihrer großen Ladung werden diese größeren Aggregate durch die elektrostatische Abstoßung aber schnell aus dem Aerosol heraustransportiert, so daß ihre Anzahl dann wieder abnimmt.

Schon diese kurze Diskussion der drei numerisch durchgerechneten Kornverteilungsbeispiele zeigt die Möglichkeiten auf, mittels der Lösung der Fundamentalgleichung wichtige neue Erkenntnisse in der Erforschung des Verhaltens der Aerosole zu finden. Das Ziel weiterer Untersuchungen wird es sein, die Rechnungen auf beliebig vorgegebene Aufladungen gemäß den Gleichungen [41] und [33] auszudehnen.

Nachtrag bei der Korrektur

Nach Fertigstellung und Absendung dieser Arbeit zum Druck bekamen wir noch Kenntnis von zwei Arbeiten, die wir ihrer Wichtigkeit wegen noch unbedingt nachträglich erwähnen wollen. Es sind dies die Arbeiten von *Russel* (9) und von *Fuchs* (10).

Russel (9) gibt einen exakten Ausdruck für die Größe der Anziehungs- bzw. Abstoßungskraft von zwei dielektrischen, geladenen Kugeln als Funktion des Abstandes an.

Fuchs (10) benutzt diesen Ausdruck von *Russel*, um die Wirkung der Induktionskräfte etwas genauer abzuschätzen, als wir es getan haben. Für die Durchführung der Rechnung ist diese höhere Genauigkeit der Abschätzung insofern ohne Belang, als auch *Fuchs* die Induktionskräfte *nicht* berücksichtigt. Die Induktionskräfte spielen nämlich, wie aus der *Russel*schen Formel folgt, nur in Extremfällen (sehr großer Unterschied der Teilchenladungen) eine Rolle und können deshalb im allgemeinen vernachlässigt werden.

Im übrigen gelangt *Fuchs* zu einem Ergebnis, das vollständig mit unserer Formel (24] übereinstimmt.

Zusammenfassung

Als Beitrag zum Problem der elektrisch aufgeladenen Aerosole wird eine grundlegende Theorie über das Verhalten derartiger Aerosole vorgelegt. Zunächst wird die Differentialgleichung für die Aggregation elektrisch aufgeladener Aerosolteilchen aufgestellt und exakt gelöst. Dann wird der Transport der elektrisch aufgeladenen Aerosolteilchen in dem von ihnen selbst erzeugten elektrischen Feld berechnet. Beide Resultate zusammen ergeben dann eine Integro-Differentialgleichung als Fundamentalgleichung für die Änderung der Kornverteilungen von Elektro-Aerosolen. Einige wichtige Aussagen dieser Theorie sind folgende:

1. Zwei Aerosolteilchen sind dann als „stark" aufgeladen zu bezeichnen, wenn ihre elektrostatische potentielle Energie im Berührungsabstand groß gegen die Wärmeenergie kT ist.

2. Für starke *gleichsinnige* Teilchenladungen geht die Koagulations*hemmung* exponentiell mit dem Produkt der Teilchenladungen.

3. Für starke, *entgegengesetzte* Teilchenladungen geht die Koagulations*förderung* nur *proportional* mit dem Produkt der Teilchenladungen.

4. Wird ein Aerosol durch starke, unipolare Aufladung gegen Koagulation stabilisiert, dann tritt außer der Koagulationshemmung noch eine Verdünnung des Aerosols ein. Diese Verdünnung erfolgt, weil die Aerosolteilchen infolge der elektrostatischen Abstoßung voneinander wegstreben.

5. Für ein stark unipolar aufgeladenes Aerosol, das aus gleich großen Teilchen mit gleicher Ladung besteht, läßt sich die Verdünnung infolge der elektrostatischen Abstoßung als formelmäßiger Zusammenhang zwischen der Teilchenzahl pro cm³ und der Zeit exakt angeben. Rein formal, aber nicht in der physikalischen Aussage, stimmt dieses Gesetz mit dem Koagulationsgesetz von *Smoluchowski* überein.

Zum Schluß werden einige nach dieser Theorie berechnete Kornverteilungen mitgeteilt und diskutiert. Die Rechnungen wurden mittels eines elektronischen Rechenautomaten durchgeführt.

Schrifttum

1) Handbook on Aerosols, Atomic Energy Commission U.S.A. (Washington, D.C. 1950).

2) *Arendt, P.* u. *H. Kallmann*, Z. Physik **35**, 421 bis 441 (1926).

3) *Kunkel, W.*, J. Appl. Physics **19**, 1053–1055 (1948).

4) *Kunkel, W.*, J. Appl. Physics **21**, 833–837 (1950).

5) *Patterson, H. S.*, Phil. Mag. **12**, 1175–1182 (1931).

6) *Müller, H.*, Kolloid-Beih. **26**, 223–250 (1928).

7) *Goldman, D. E.* (Unveröffentlichter Bericht.) Siehe 1), S. 70.

8) *v. Smoluchowski, M.*, Z. phys. Chem. **92**, 129–168 (1918).

9) *Russel, A.*, The Problem of Two Electrified Spheres. Proc. Phys. Soc. **35**, 10–29 (1922).

10) *Fuchs, N.*, Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. Z. Physik **89**, 736–743 (1934).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode. II.

Von A. Buzágh und E. Wolfram

Mit 5 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 2. Dezember 1957)

In einer vorangehenden Mitteilung (1) wurde gezeigt, daß die sog. Abreißwinkelmethode auch zur Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an unbenetzbaren und teilweise benetzbaren festen Oberflächen anwendbar ist.

Es ließ sich feststellen, daß zwischen dem Abreißwinkel, dem Tropfengewicht und dem Radius des Randes (fest-flüssig) folgende Beziehung besteht:

$$\sin \alpha = k \frac{2r \cdot \pi}{m \cdot g}, \qquad [1]$$

wo α den Abreißwinkel, m die Masse des Tröpfchens, r den Radius des Randes, g die Gravitationskonstante und k eine von der Stoffart abhängige Konstante bedeutet.

In der vorliegenden Abhandlung wollen wir über einige neuere Ergebnisse der auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen berichten.

1. Die physikalische Bedeutung der *k*-Konstante

Bekanntlich ist für die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf horizontalen festen Ober-

flächen folgende Beziehung gültig:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sf} + \sigma_{fg} \cos \Theta \,, \qquad [2]$$

wo σ_{sg} die Oberflächenspannung des festen Stoffes, σ_{fg} die der Flüssigkeit und σ_{sf} die Grenzflächenspannung des festen Stoffes gegen die Flüssigkeit bedeuten; Θ ist der Randwinkel.

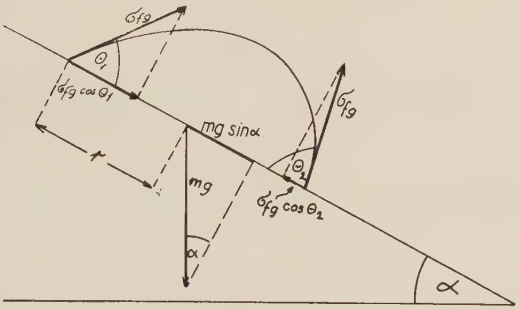


Abb. 1. Vgl. Text

Dreht man die feste Oberfläche (Haftplatte) um eine horizontale Achse, so wird der Tropfen deformiert. Im Falle eines ursprünglich linsenförmigen Tropfens entsteht vor dem Abrollen ein in der Abb. 1 dargestelltes Profil; es entwickelt sich der sog. Vorrückwinkel (Θ_2) und der Rückzugswinkel (Θ_1) ("advancing and receding contact angle").

Die Bedingung des Abrollens des Tropfens läßt sich in erster Annäherung mit folgender Gleichung ausdrücken:

$$r \cdot \pi \cdot \sigma_{fg} \cdot \cos \Theta_2 \leqq r \cdot \pi \cdot \sigma_{fg} \cos \Theta_1 + m \cdot g \cdot \sin \alpha \,, \quad [3]$$

indem σ_{sg} und σ_{sf} entlang den beiden Hälften des Randes gleichwertig sind und demzufolge sich aus der Gleichung [2] eliminieren lassen.

Aus der Gleichung [3] folgt:

$$\frac{m \cdot g \cdot \sin \alpha}{r \cdot \pi} = \sigma_{fg} \, | \cos \Theta_2 - \cos \Theta_1 | \,. \qquad [4]$$

Da die linke Seite der letzteren Gleichung gleich dem Doppelwert der k-Konstante ist, läßt sich schreiben:

$$k = \frac{1}{2} \sigma_{fg} \, | \cos \Theta_2 - \cos \Theta_1 | \,. \qquad [5]$$

Um diese Beziehung zu prüfen, wurden die Tropfen im Moment des Abreißens fotografiert und die beiden Winkel auf der vergrößerten Kopie ausgemessen. Ferner wurde der Randwinkel mit der bekannten Drehplattenmethode nach *Adam* (3) und die Oberflächenspannung σ_{fg} mit einem Tensiometer nach *Lecomte du Noüy* bestimmt.

Es ist aus den in der Tab. 1 zusammengestellten Messungsergebnissen zu ersehen,

Tabelle 1

	Θ_1	Θ_2	σ_{fg}	k nach Gl. [5]	k nach Gl. [1]
Paraffin-Wasser	101	109	72,3	4,89	4,85
Polystyrol-Wasser	67	83	72,3	9,72	10,01

daß die Übereinstimmung zwischen den auf den zwei verschiedenen (nach Gl. [1] und [5]) ermittelten k-Werten sehr befriedigend ist. Dies beweist, daß zwischen dem Abreißwinkel bzw. der Adhäsion und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit eine enge Beziehung besteht.

2. Der Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf die Haftfähigkeit

Es ist bekannt, daß die Benetzbarkeit der festen Oberflächen – wie dies in der Ausbreitung und dem Randwinkel zum Ausdruck gelangt – durch die Rauhigkeit der Oberfläche stark beeinflußt wird. Es ist zu erwarten, daß die Wirkung der Rauhigkeit auch in der Haftfähigkeit zum Ausdruck gelangt. In der Tat ließ sich ein solcher Effekt beim Haften der Wassertropfen an Paraffinoberflächen sehr deutlich feststellen. Es besteht nämlich ein auffallender Unterschied zwischen dem Verhalten einer aus geschmolzenem Paraffin gegossenen Paraffinschicht und dem einer aus Paraffinlösung (Benzol oder Äther) durch Eindampfen dargestellten Paraffinschicht. Die Haftfähigkeit – wie dies in dem Abreißwinkel zum Ausdruck gelangt – ist an der Oberfläche der gegossenen Paraffinschicht größer als an der der aus Lösung dargestellten Paraffinschicht. Die Rauhigkeit der ersten Schicht ist größer als die der letzteren. Der Einfluß der Rauhigkeit, wie dies die Tab. 2 zeigt – kommt zwangsläufig auch in den k-Werten zum Ausdruck.

3. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Haftfähigkeit

Wie es aus den zahlreichen vorangehenden Untersuchungen (2) hervorgeht, hängt die Adhäsion von festen Teilchen an festen Wänden in wässerigen Elektrolytlösungen von der Art und Konzentration der anwesenden Elektrolyte ab. Es ließ sich diesbezüglich eine enge Beziehung zwischen dem Abreißwinkel und dem elektrokinetischen Potential feststellen; es besteht nämlich ein Antagonismus zwischen diesen zwei Größen.

Es ist vorauszusehen, daß eine solche Beziehung beim Haften der Flüssigkeiten nicht

Tabelle 2
Paraffin-Wasser

m/Gramm	r/cm	α	k
	Paraffinschicht aus Schmelze		
0,021	0,200	27,0	7,52
0,031	0,230	23,0	8,25
0,040	0,250	17,5	7,50
0,050	0,272	16,8	8,30
0,070	0,313	13,0	7,90
0,085	0,337	11,0	7,50
0,100	0,357	9,5	7,19
0,135	0,400	7,7	7,02
0,200	0,470	7,0	8,13
		Mittel:	7,76
	Paraffinschicht aus ätherischer Lösung		
0,010	0,150	29,0	5,05
0,015	0,170	19,8	4,69
0,021	0,195	16,0	4,74
0,030	0,225	12,2	4,80
0,032	0,235	12,3	4,80
0,040	0,260	11,6	4,83
0,055	0,284	9,0	4,87
0,074	0,315	7,0	4,48
		Mittel:	4,85

zu erwarten ist. Der Abreißwinkel und somit die Haftfähigkeit ist in erster Linie durch typische Benetzungsfaktoren, wie Oberflächenspannung und Randwinkel, bestimmt. Ein Elektrolyteinfluß ist also nur insofern zu erwarten, als sich diese beiden Größen ändern.

Die diesbezüglichen Versuche wurden mit Natriumchlorid-, Kupfer(II)chlorid- und Eisen(III)chloridlösungen mit Konzentrationen von je 0,1, 0,5 und 1,0 Mol/l ausgeführt. Als feste Oberfläche diente eine aus einer ätherischen Lösung hergestellte Paraffinschicht. Die Messungsergebnisse sind in den Abbildungen 2–5 dargestellt.

Abb. 2 zeigt, daß die Elektrolyte auf die Ausbreitung der Tropfen und so auch auf den Randwinkel keinen merklichen Einfluß ausüben.

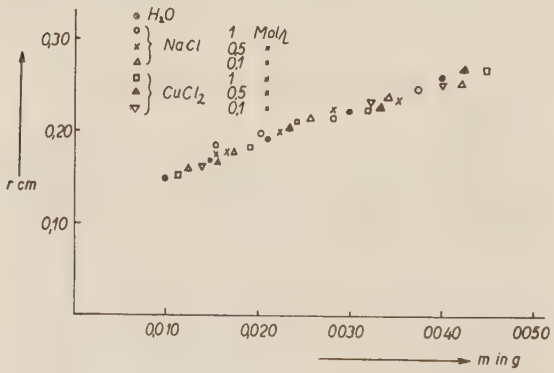


Abb. 2. Die Ausbreitung von wässerigen Elektrolytlösungen an Paraffinoberflächen. Paraffinschicht aus einer ätherischen Lösung hergestellt. r = Radius des Randes des Tropfens, m = Tropfengewicht

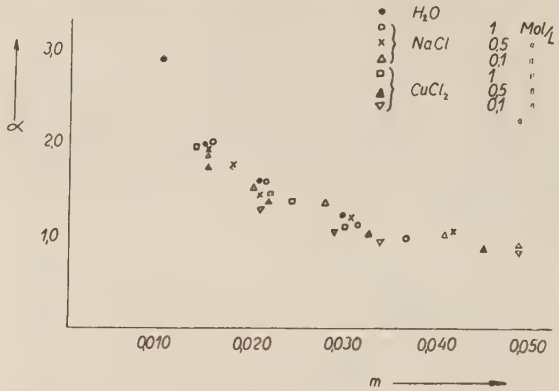


Abb. 3. Die Abreißwinkelwerte von Tropfen wässeriger Elektrolytlösungen an Paraffinoberflächen in Abhängigkeit von dem Tropfengewicht

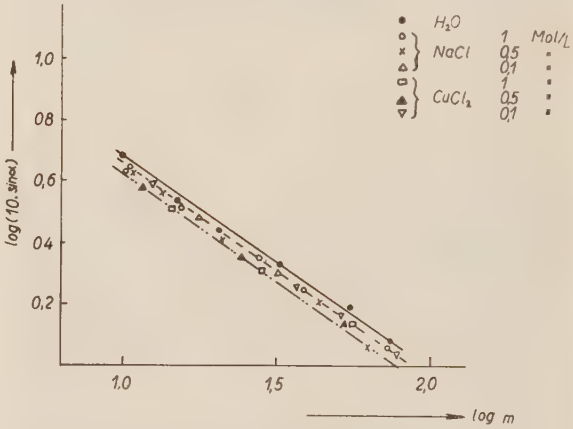


Abb. 4. Wie Abb. 3 in logarithmischem Maßstab

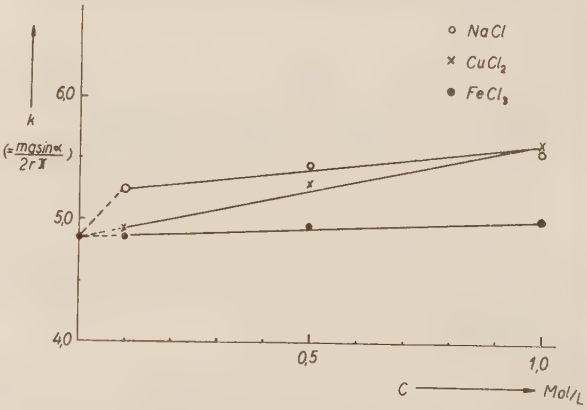


Abb. 5. Die Änderung der k-Werte von wässerigen Elektrolytlösungen mit der Konzentration

Deutlicher kommt die Wirkung zum Ausdruck – wie dies Abb. 3 zeigt –, wenn die Abreißwinkelwerte gegen das Tropfengewicht aufgetragen werden. Beim gleichen Tropfengewicht nimmt der Abreißwinkel mit der Zunahme der Elektrolytkonzentration ab. Wird die Abhängigkeit der sin α-Werte

von dem Tropfengewicht in logarithmischem Maßstab dargestellt, so erhält man Geraden (Abb. 4).

Dies steht mit der Feststellung von *Neudert* in Übereinstimmung. Nach *Neudert* (4) besteht nämlich zwischen dem Radius (r) und dem Gewicht (m) eines linsenförmig ausgebreiteten Tropfens die folgende Beziehung:

$$r = a \cdot m^b , \qquad [6]$$

wo a und b Konstanten sind.

Durch Einsetzen des r-Wertes aus der Gl. [1] ergibt sich:

$$\sin \alpha = \text{konst.}\ m^{b-1} , \qquad [7]$$

was in logarithmischer Darstellung selbstverständlich Gerade liefert.

Die Abhängigkeit der k-Werte von der Elektrolytkonzentration zeigt die Abb. 5. Nach dieser nehmen die k-Werte mit steigender Elektrolytkonzentration in um so größerem Maße zu, je kleiner die Wertigkeit des betreffenden Elektrolytes ist. Da sich nach der Gleichung [5] der Wert der k-Konstante parallel mit der Oberflächenspannung ändert, letztere aber bei kapillarinaktiven Stoffen, wie solche auch die Elektrolyte sind, mit zunehmender Konzentration praktisch linear zunimmt, ist der gefundene Zusammenhang leicht zu verstehen.

Über die weiteren diesbezüglichen Beziehungen wird in einer späteren Abhandlung berichtet.

Zusammenfassung

In Fortsetzung früherer Untersuchungen wird mit der Abreißwinkelmethode die Haftfähigkeit des Wassers und wässeriger Elektrolytlösungen an Paraffinoberflächen gemessen.

Es wird gezeigt, daß für die k-Konstante der bereits früher bestätigten Gleichung

$$\sin \alpha = k \frac{2 r \pi}{m \cdot g}$$

die folgende Beziehung gültig ist:

$$k = \frac{1}{2} \sigma_{fg} \, | \cos \Theta_2 - \cos \Theta_1 | ,$$

wo σ_{fg} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Θ_1 den Rückzugswinkel und Θ_2 den Vorrückwinkel ("advancing and receding contact angle") bedeutet.

Der Abreißwinkel nimmt unter sonst gleichen Bedingungen mit der Zunahme der Oberflächenrauhigkeit zu.

Die Neutralsalze beeinflussen nur in geringem, aber doch feststellbarem Maße die Haftfähigkeit des Wassers. Die k-Werte nehmen mit der Elektrolytkonzentration in um so kleinerem Maße zu, je größer die Wertigkeit des Kations ist.

Schrifttum

1) *Buzágh, A.* und *E. Wolfram*, Kolloid-Z. **149**, 125 (1956).

2) *Buzágh, A.*, Kolloid-Z. **47**, 370 (1929); **51**, 46 (1930); **52**, 46 (1930).

3) *Adam, N. K., S. Jessop*, J. Chem. Soc. **127**, 1865 (1925).

4) *Neudert, W.*, Kolloid-Z. **118**, 113 (1950); **126**, 104 (1952).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wässerigen Elektrolytlösungen. II.

Von A. Buzágh, Katharina Udvarhelyi und F. Horkay

Mit 2 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 11. Januar 1958)

I. Einleitung

In einer vorangehenden Abhandlung (1) wurde gezeigt, daß die Phenol-Formaldehyd-Novolakharze aus ihren alkoholischen Lösungen mit wässerigen Elektrolytlösungen fraktionierend koaguliert werden können. Die Koagulation erfolgt unter Bildung von wasser- und alkoholhaltigen Koazervaten. Das wesentliche ist dabei, daß die Menge und Zusammensetzung der Koazervate von der Art und Konzentration des angewandten Elektrolytes unabhängig ist und ausschließlich von der zugesetzten Wassermenge abhängt.

Der letztere Befund spricht zweifellos dafür, daß bei der wässerigen Koagulation der alkoholischen Harzlösungen die elektrischen Ladungsverhältnisse (Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht) höchstens eine sekundäre Rolle spielen; es ist vielmehr zu erwarten, daß man mit einer Wirkung der durch die chemische Zusammensetzung und Konstitution bedingten polaren (dielektrischen) Eigenschaften des Dispersionsmittels zu rechnen hat. – Zu entscheiden, inwiefern die letztere Vermutung zutrifft, war der Zweck der in der vorliegenden Abhandlung angeführten Untersuchungen. Es wurden

Koagulationsversuche mit verschiedenen Dielektrika hergestellten Harzlösungen ausgeführt. Es wurden Koagulationswerte bestimmt, und es wurde die Zusammensetzung der durch fraktionierende Fällung isolierten Koazervate untersucht.

II. Untersuchungsmethodik

Alle in der vorliegenden Arbeit angeführten Untersuchungen wurden mit einem Harzpräparat ausgeführt, das genau in der Weise hergestellt wurde wie das in der vorangehenden Abhandlung mit „A" bezeichnete Präparat. Als Lösungsmittel wurde Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, i-Propylalkohol, ferner Azeton und Dioxan angewandt.

Es wurden 8prozentige Harzlösungen mit soviel Wasser versetzt, wieviel sie – ohne daß Koagulation eintrat – gerade noch vertrugen. Diese Wassermenge – pro Einheit der Lösung gerechnet – entspricht dem Koagulationswert des Wassers. Aus diesen wasserhaltigen Harzlösungen wurden – wie in der vorangehenden Abhandlung angegeben – mit gesättigter Kohlensäurelösung fünf Koazervatfraktionen isoliert. In den Fraktionen wurde der Wasser- und Harzgehalt direkt bestimmt. Zur Wasserbestimmung wurde in diesem Falle die Methode von *Karl-Fischer* angewandt. Die Bestimmung des Harzgehaltes erfolgte durch Eintrocknen der abgewogenen Koazervatmengen bei 140°C bis konstantem Gewicht. Die Menge des organischen Lösungsmittels ergab sich als Differenz: Koazervatmenge – (Wasser + Harz).

III. Versuchsergebnisse

1. Die Koagulationswerte des Wassers, wie sie unter II definiert wurden, sind für die untersuchten Harzlösungen in der Tab. 1 zusammengestellt. In der Tabelle sind zugleich auch die *DK*-Werte angegeben.

Tabelle 1

Die Beziehung zwischen der *DK* und den Koagulationswerten

Lösungsmittel	*DK*	Koagulationswerte, in Proz.	in Mol/l	*K*
Wasser	81,0	—	—	—
Methylalkohol	33,1	32,9	18,3	2100
Äthylalkohol	23,8	41,0	22,8	2110
Azeton	21,3	42,6	23,7	2101
n-Propylalkohol	17,6	44,0	24,4	2115
i-Propylalkohol	15,8	44,0	24,4	2106
Dioxan	2,2	34,8	19,4	1576

Aus den Ergebnissen läßt sich – wie zu erwarten war – in der Tat ein gewisser Zusammenhang zwischen den *DK*-Werten und den Koagulationswerten feststellen. Es besteht nämlich bei den ersten 5 Gliedern der Lösungsmittelreihe ein Antagonismus zwischen diesen zwei Größen. Mit abnehmender *DK* nimmt der Koagulationswert zu. Allerdings fällt das Dioxan aus der Reihe heraus.

Es ließ sich auch eine quantitative Beziehung zwischen der *DK* und dem Koagulationswert feststellen. Empirisch ergab sich nämlich, daß bei den ersten fünf Lösungsmitteln die Summe: $\varepsilon_L m_L + \varepsilon_W m_W = K$ einen und denselben Wert ergibt. In der Gleichung bedeutet ε_L die *DK* des Lösungsmittels, ε_W die des Wassers, m_L die Konzentration des Lösungsmittels in Mol/L und m_W die des Wassers bei der anfänglichen Koagulation. Inwiefern diese Beziehung gültig ist, zeigen die *K*-Werte gleichfalls in der Tab. 1.

2. Durch Zusatz wässeriger Elektrolytlösungen erhält man aus den mit angewandten Lösungsmitteln hergestellten Harzlösungen scharf abtrennbare, dicht flüssige Koagulationsprodukte, also typische Koazervate, die neben Harz bestimmte Wasser- und Lösungsmittelmengen enthalten. Aus den Harzlösungen wurden durch fraktionierende Fällung mit wässeriger Kohlensäurelösung je fünf Fraktionen isoliert, und es wurde die abgeschiedene Harzmenge, sowie die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen in Abhängigkeit der zugesetzten Koagulatormenge (Wassermenge) untersucht. Aus den Messungsergebnissen, die in der Tab. 2 zusammengestellt sind, lassen sich folgende Konklusionen herauslesen.

a) Bezüglich der Abhängigkeit der abgeschiedenen Harzmenge von dem Wassergehalt des Systems zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang mit den Lösungsmittel-

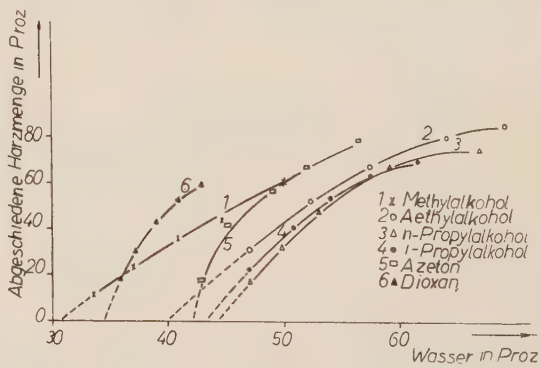


Abb. 1. Koagulationskurven der verschiedenen Harzlösungen

eigenschaften. Wie aus den Zahlenwerten der Spalte 4 und 5 und insbesondere aus der Kurvenschar in der Abb. 1 zu ersehen, scheiden sich durch Zusatz von gleichen Koagulatormengen aus den verschiedenen Harzlösungen verschiedene Harzmengen ab.

Es muß somit auch die Zusammensetzung der aus den verschiedenen Lösungsmitteln – unter sonst gleichen Bedingungen – abgeschiedenen Fraktionen verschieden sein.

Tabelle 2

Die Zusammensetzung der aus verschiedenen Lösungen erhaltenen Harzfraktionen

Fraktion	Lösungsmittel	Koagulatormenge	Wassergehalt des Dispersionsmittels im ganzen System	Abgeschiedene Harzmenge: in einzelnen Fraktionen	Abgeschiedene Harzmenge: gesamte	Zusammensetzung der Koazervate: Lösungsmittel	Zusammensetzung der Koazervate: Harz	Zusammensetzung der Koazervate: Wasser	Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate	Die durch 1 g Harz gebundene Flüssigkeit in Koazervaten
		in ml	in Proz.	in g	in Proz.	in Proz.	in Proz.	in Proz.	in Proz.	in g
1	2	3	4	5			6		7	8
1	Methylalkohol	5	33,8	0,87	10,25	28,4	51,3	20,3	41,6	0,95
2	„	10	37,1	1,21	24,50	26,2	55,0	18,8	41,8	0,82
3	„	16	40,9	1,03	36,62	23,8	57,2	17,9	41,8	0,76
4	„	23	45,1	0,66	44,39	23,0	60,1	16,9	42,3	0,66
5	„	33	50,0	0,52	60,51	21,6	62,5	15,9	42,4	0,59
1	Äthylalkohol	10	47,0	2,28	31,20	31,4	46,5	22,1	41,3	1,15
2	„	20	52,0	1,48	52,40	29,3	49,8	20,9	41,7	1,01
3	„	30	57,3	0,94	65,85	28,4	51,5	20,1	41,4	0,95
4	„	50	64,1	0,89	78,58	26,9	54,5	18,6	40,9	0,80
5	„	70	68,8	0,46	85,16	24,4	58,6	17,0	41,1	0,70
1	n-Propylalkohol	5	47,0	1,39	16,75	51,7	23,9	27,8	36,5	3,18
2	„	10	49,9	1,19	31,10	48,3	24,8	26,9	35,8	3,04
3	„	16	53,1	1,36	47,50	46,8	26,6	26,0	35,4	2,76
4	„	26	59,1	1,56	66,30	45,3	29,0	25,7	36,4	2,59
5	„	41	66,7	0,73	75,10	44,6	30,6	24,8	35,8	2,27
1	i-Propylalkohol	5	47,0	1,86	22,40	40,4	32,6	27,0	38,6	2,07
2	„	11	50,7	1,57	41,35	41,7	33,5	24,8	36,7	2,01
3	„	16	54,2	0,92	52,45	42,5	34,1	23,4	36,6	1,94
4	„	23	57,5	0,77	61,72	42,9	35,0	22,1	35,3	1,87
5	„	31	61,5	0,61	69,07	42,8	35,8	21,4	33,4	1,82
1	Azeton	4	42,9	1,36	18,15	50,5	23,9	25,6	33,5	3,18
2	„	7	45,3	2,07	40,80	48,9	26,5	24,6	33,5	2,78
3	„	10	48,9	1,11	55,67	47,9	29,3	23,8	33,6	2,48
4	„	14	52,0	0,82	66,62	46,1	31,8	22,1	33,5	2,15
5	„	19	56,5	0,76	76,77	43,2	36,0	20,8	32,9	1,78
1	Dioxan	3	35,9	1,36	18,15	55,7	23,4	20,9	27,9	3,27
2	„	5	37,2	0,90	30,15	54,4	25,2	20,4	27,3	2,91
3	„	8	38,9	0,96	42,95	52,9	27,1	20,0	27,5	2,69
4	„	12	41,4	0,70	52,30	51,2	29,6	19,2	27,3	2,38
5	„	18	45,0	0,53	59,37	47,7	34,5	17,8	27,2	1,92

Die Wasserempfindlichkeit der untersuchten Lösungen nimmt in folgender Reihe ab: Dioxan > Methylalkohol > Azeton > Äthylalkohol > i-Propylalkohol > n-Propylalkohol. Es besteht also nur bei der homologen Reihe der Alkohole zwischen der *DK* und dem Verlauf der Koagulationskurven ein Parallelismus. Mit zunehmender C-Atomzahl der Alkylgruppe nimmt der Widerstand gegenüber der flockenden Wirkung des Wassers zu. Dies hängt offenbar mit dem hydrophoben, bzw. organophilen Charakter des Harzes zusammen.

b) Aus der prozentualen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen (Spalte 6) ergibt sich vor allem die merkwürdige Tatsache, daß die Zusammensetzung des flüssigen Anteils der Koazervate (Lösungsmittel:Wasser) bei demselben Lösungsmittel – mit der Ausnahme des i-Propylalkohols – von der zugesetzten Koagulatormenge und somit auch von der ausgefällten Harzmenge unabhängig, also konstant ist. Wie die Zahlenwerte der Kolumne 7 und die aus diesen berechneten Durchschnittswerte in der Tab. 2 zeigen, nimmt der Wassergehalt (in Prozent) des flüssigen Anteils in folgender Reihenfolge ab: Methylalkohol > Äthylalkohol > n-Propylalkohol > Azeton > Dioxan. Es zeigt sich also auch in dieser Beziehung nur bei den Alkoholen eine gewisse Regelmäßigkeit, nämlich ein Antagonismus zwischen dem Wassergehalt der Koazervate und dem Molekulargewicht des Lösungsmittels.

Die Unabhängigkeit der Zusammensetzung des flüssigen Anteils der Koazervate von dem Wassergehalt des ganzen Systems spricht dafür, daß das koagulierende Harz aus dem Dispersionsmittel (Wasser + org. Lösungsmittel) Hydrate bestimmter Zusammensetzung mitreißt. Ob nun die Hydrate bereits vor der Koagulation an das Harz gebunden sind oder nur sekundärweise während der Koagulation festgehalten werden, läßt sich aus den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht entscheiden. – Beachtenswert ist in dieser Beziehung auch die Tatsache, daß sich für das molare Verhältnis Wasser:Lösungsmittel bei den verschiedenen Lösungen größenordnungsmäßig dieselben Zahlenwerte (1.3–1.9) ergeben (vgl. Tab. 3, Spalte 3).

Tabelle 3

Lösungsmittel	Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate in Proz.	Die durch 1 Mol Lösungsmittel gebundene Wassermenge in den Koazervaten in Mol
Methylalkohol	42,0	1,3
Äthylalkohol	41,2	1,8
n-Propylalkohol	36,2	1,9
Azeton	32,9	1,6
Dioxan	27,9	1,9

c) In der letzten Spalte der Tab. 2 sind die in den Koazervaten vorhandenen, pro 1 g Harz gerechneten Flüssigkeitsmengen (Wasser + Lösungsmittel) dargestellt. Wie aus diesen Zahlenwerten und insbesondere aus der graphischen Darstellung in der Abb. 2 zu ersehen ist, nimmt die durch das koagulierte Harz mitgerissene Flüssigkeitsmenge mit zunehmender Koagulatormenge bei jeder Lösung linear ab.

Es besteht nur in quantitativer Beziehung ein wesentlicher Unterschied zwischen den einzelnen Harzlösungen, insofern nämlich, als die gebundene Flüssigkeit, d. h. die Lyophilität des Harzes gegenüber dem Dispersionsmittel – wie dies die Abb. 2 zeigt –, in folgender Reihenfolge zunimmt: Methylalkohol < Äthylalkohol < i-Propylalkohol < n-Propylalkohol. Die Dioxan- und Azetonlösungen lassen sich in die Reihenfolge eindeutig nicht einfügen.

Die Tatsache, daß in den aus den verschiedenen Lösungsmitteln – unter sonst gleichen Bedingungen – erhaltenen Koazervaten die Menge des organischen Lösungsmittels mit zunehmender C-Atomzahl des letzteren nicht nur prozentual, sondern auch in absolutem Sinne zunimmt, hängt offenbar gleichfalls mit dem organophilen Charakter des Harzes zusammen und deutet darauf hin, daß die

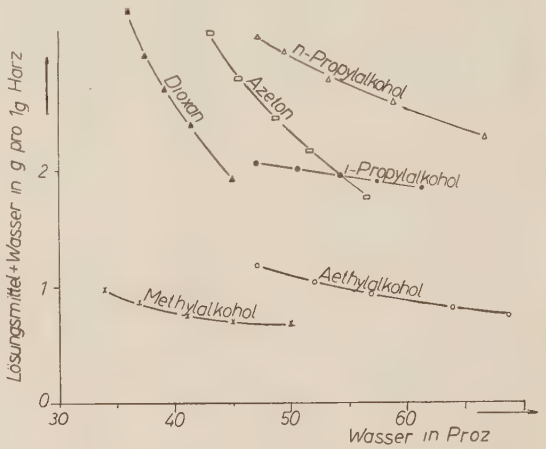


Abb. 2. Die durch 1 g Harz gebundenen Dispersionsmittelmengen in Koazervatfraktionen

vermuteten Hydrate an das Harz mit den hydrophoben Alkylgruppen des organischen Bestandteiles verankert werden. Die Bindung ist offensichtlich um so stärker, je größer die apolare Gruppe der Lösungsmittelmoleküle ist, und dies kommt auch in der bereits erwähnten Antibasie zwischen der *DK* und der Koazervatzusammensetzung zum Ausdruck.

Weniger leicht und beruhigend läßt sich die Abnahme der durch 1 g Harz mitgerissenen Flüssigkeitsmenge mit zunehmender Koagulatormenge erklären. Falls zwischen den mit verschiedenen Koagulatormengen ausgefällten Fraktionen nur in der Größe der spezifischen Oberfläche, d. h. im Dispersitätsgrad, ein Unterschied bestehen würde, so würde man einen entgegengesetzten Effekt erwarten. Eine annehmbare Erklärung läßt sich darin finden, daß mit zunehmender Koagulatormenge Fraktionen abnehmender Organophilität ausflocken. Die höheren, durch größere Wassermenge ausgeflockten Fraktionen sollen also in geringerer Anzahl exponierte apolare Gruppen, offenbar aber mehr polare Gruppen enthalten als die niedrigeren Fraktionen.

Dies würde zugleich bedeuten, daß bei der fraktionierenden Koagulation der Novolakharze die Trennbarkeit der einzelnen Fraktionen nicht oder nicht so sehr auf den durch den Dispersitätsgrad, als vielmehr durch den chemischen Aufbau der Bestandteile bedingten Unterschieden beruht. Zwischen den einzelnen Fraktionen sollen somit vielmehr

strukturelle als Dispersitätsgradunterschiede bestehen. Man hat jedenfalls auch mit dem Einfluß der Packungsdichte zu rechnen; insofern nämlich, als die feineren Teilchen der höheren Fraktionen aus sterischen Gründen dichtere und somit an Flüssigkeit ärmere Aggregate bilden können.

Eine endgültige Entscheidung in dieser Frage ist jedenfalls nur von Dispersitätsgradbestimmungen zu erwarten.

Zusammenfassung

1. In Fortsetzung früherer Untersuchungen wird die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Novolakharze in organischen Lösungsmitteln (Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, i-Propylalkohol, Azeton und Dioxan) mit Anwendung von wässeriger Kohlensäurelösung untersucht. Aus allen untersuchten Lösungen entstehen durch Koagulation Koazervate, die neben Harz bestimmte Wasser- und Lösungsmittelmengen enthalten. Es werden Koagulationswerte der wässerigen Kohlensäurelösungen bestimmt, und es wird die Zusammensetzung der Koazervatfraktionen untersucht.

2. Es besteht zwischen den *DK*-Werten der Lösungsmittel und den Koagulationswerten ein Antagonismus, indem die Koagulationswerte mit abnehmender *DK* zunehmen. Das Dioxan fällt aus der Reihe heraus. Es wird empirisch ein quantitativer Zusammenhang zwischen der *DK* und dem Koagulationswert festgestellt.

3. Die Abhängigkeit der abgeschiedenen Harzmenge von dem Wassergehalt des Systems ergibt monoton verlaufende „Koagulationskurven", deren Verlauf bei der homologen Reihe der Alkohole mit der *DK* einen Parallelismus zeigt.

4. Die Zusammensetzung des flüssigen Anteils der Koazervate (Lösungsmittel:Wasser) ist bei jedem Lösungsmittel – mit Ausnahme des i-Propylalkohols – von der zugesetzten Koagulatormenge und somit von der ausgefällten Harzmenge unabhängig. Mit zunehmendem Molekulargewicht des Lösungsmittels nimmt der relative Wassergehalt der Koazervate ab. Es wird aus diesem Befund darauf gefolgert, daß das koagulierte Harz aus dem Dispersionsmittel Hydrate bestimmter Zusammensetzung mitreißt.

5. Die in den Koazervaten vorhandenen, pro 1 g Harz gerechneten Flüssigkeitsmengen nehmen mit der Zunahme der zugesetzten Koagulationsmenge linear ab. Es wird dieser unerwartete Effekt diskutiert, und es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei der fraktionierenden Koagulation der Novolakharze die Trennbarkeit der einzelnen Fraktionen nicht so sehr auf den durch den Dispersitätsgrad, als vielmehr durch den chemischen Aufbau der Bestandteile bedingten Unterschieden beruht.

Schrifttum

1) *Buzágh, A., K. Udvarhelyi* und *F. Horkay*, Kolloid-Z. **154**, 130 (1957).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Note on Independent Derivations of the *Gibbs* Adsorption Theorem

By Leendert de Witte, Laguna Beach (California))*

With 1 figure

(Received February 13, 1958)

The *Gibbs* adsorption theorem presents some controversial aspects. *Adam* (1) mentions the difficulty in explaining certain cases where the surface tension passes through a minimum as the concentration increases. The *Gibbs* equation would predict negative adsorption in the region where the surface tension rises with concentration, yet the elementary consideration that the surface layer will be more concentrated in the constituents which have the smaller attractive fields of force, requires that where there is any lowering of surface tension at all, the adsorption should be positive. In view of the doubts cast on the *Gibbs* adsorption theory by such considerations, recourse is often taken to independent derivations. Thus *Adam* recites a separate proof by *Guggenheim* and *Langmuir* (2) calls upon a derivation by *Milner*. The present note aims to show that both these derivations are invalid, so that the *Gibbs* theory must be judged on its own merits.

Derivations by Gouy and Milner: In 1900 *Gouy* (3) published a brief derivation of an adsorption relation for the interface between an electrolytic solution and mercury electrodes. In 1907 *Milner* (4) independently used the same method to arrive at an adsorption equation for liquid-vapour interfaces, but apparently failed to recognize his result as the *Gibbs* differential equation. The derivation by *Milner* proceeds as follows: Consider a solution of which the surface area A and the volume V are capable of independent reversible alterations, the latter by means of a semi-permeable partition which separates the solution from pure water. Denote the surface tension by γ and the osmotic pressure of the solute by P. The work done on the system by increasing the area by dA at constant volume is $\gamma\, dA$, that on increasing the volume by dV, the surface being kept constant, is $-P\,dV$. If these two reversible

*) 1791 Ocean Way, Laguna Beach, Calif. (USA).

operations will be performed successively, the final result is independent of the order in which they are performed and by the second law of thermodynamics, the same must be the case for the work done in reaching it. Consequently:

$$\gamma\, dA - \left(P + \frac{\partial P}{dA}\,\partial A\right) dV = -P dV + \left(\gamma + \frac{\partial \gamma}{dV}\,\partial V\right) dA$$

and therefore

$$\frac{\partial \gamma}{\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial A}\,. \qquad [1]$$

Let Γ be the surface excess of the solute (in mols/cm²) and N the number of mols originally dissolved so that,

$$C = \frac{N - \Gamma A}{V}; \quad \frac{\partial \gamma}{\partial V} = -\frac{C}{V}\,\frac{\partial \gamma}{\partial C}$$

and

$$\frac{\partial P}{\partial A} = -\frac{\Gamma}{V}\,\frac{\partial P}{\partial C}\,.$$

Then the surface excess is given by the equation:

$$\frac{d\gamma}{dC} = -\frac{\Gamma}{C}\,\frac{\partial P}{\partial C}\,.$$

If osmotic pressure obeys the ordinary gas law:

$$\frac{\partial P}{\partial C} = RT\,, \text{ we have } \Gamma = -\frac{C}{RT}\,\frac{d\gamma}{dC}\,. \qquad [2]$$

[2] is identical with the *Gibbs* differential equation.

There is a general objection to the *Milner* derivation: In [1] the first order work terms cancel and two second order terms, $-\frac{\partial P}{\partial A}\,dA\,dV$ and $\frac{\partial \gamma}{\partial V}\,dV\,dA$ are equated.

Although it is common practice in thermodynamics to ignore second order infinitesimals, it is permissible to use them, provided *all other* second order terms are taken into account. This *Milner* does not do. We shall trace the consequences of this when the volume V is changed by dV. *Milner* states that the work performed is $-P dV$ and ignores a second order term, due to the change in P when V is altered. If the solution is dilute we can write $P = \frac{NRT}{V}$ and instead of $-P dV$ we should obtain $-NRT\,d\ln V$. In the second process the change in V takes place after N has been altered by an amount $\Gamma\,dA$. So that the difference in the osmotic work for the two processes would be $-RT\,\Gamma\,dA\,d\ln V$ instead of $-\frac{\partial P}{\partial A}\,dA\,dV$. The above picture is still over-simplified. When changing V, the concentration and the osmotic pressure change, but this in turn causes the amount of adsorption at the surface to vary. This latter change is reflected in the variation of γ and causes a change in N with a corresponding deviation in the term $-NRT\,d\ln V$. In the second process this change takes place at a slightly different surface tension and surface concentration, so that apart from the above complexities we also obtain effects of second derivatives. Thus the *Milner* deduction is invalidated by the failure to take equal account of all second order terms.

Deduction by Guggenheim: *Guggenheim* (5), uses an idealized experiment to derive the *Gibbs* adsorption equation: Assume two volumes, one large, one small, that differ infinitesimally in composition. The smaller volume has a surface area A and an equal area of the larger volume is exposed to the same outside medium (see fig. 1). A sliding lid PQ is so arranged that it may cover either of these surface areas totally or cover both partially. A frictionless door QR can be opened or closed to induce or prevent mixing. First the free energy decrease is calculated when the contents of I are mixed with II by simply opening QR, while the lid is in position PQ:

$$\Delta F = -RT\,(m_1\,d\ln\bar{p}_1 + \cdots m_i\,d\ln\bar{p}_i) \qquad [3]$$

where $\bar{p}_i$ are the partial pressures of the components. By the *Gibbs-Duhem* relation the expression in parentheses in equation [3] is zero and therefore ΔF is zero.

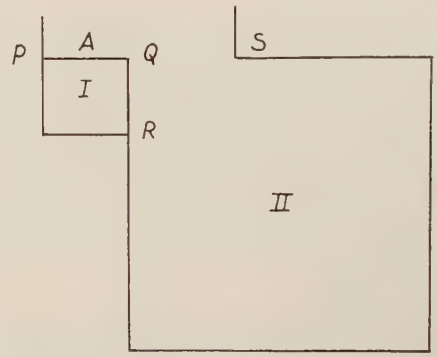


Fig. 1. Schematic of *Guggenheim*'s Idealized Experiment

Next mixing is affected by leaving QR closed at first and sliding the lid from PQ to QS, while the quantities $A\Gamma_1 \ldots, A\Gamma_i$ adsorbed first at QR, are transferred reversibly by isothermal distillation or otherwise to PQ at such a rate that the compositions and surface tensions in I and II are kept constant. The work gained by this transfer is: $A\,(\Gamma_1\,RT\,d\ln\bar{p}_1 + \cdots + \Gamma_i\,RT\,d\ln\bar{p}_i)$. In addition the difference in surface tension between the two solutions, $d\gamma$, does the work $A\,d\gamma$ in moving the lid. Next the partition QR is opened and the solutions are allowed to mix, in which as shown above, no work is gained. Finally the lid is slide back to its original position, as the solutions now have the same composition no work is done by the surface tension. Hence:

$$d\gamma + \Gamma_1\,RT\,d\ln p_1 + \cdots \Gamma_i\,RT\,d\ln p_i = 0\,. \qquad [4]$$

Here Γ_i = surface excess per unit area. Equation [4] is the *Gibbs* adsorption theorem. Upon close scrutiny of this Gedankenexperiment we find that some important items have been overlooked: In the second process, when the contents of I are mixed with II we have a free energy change: $-RT\,(m_1\,d\ln\bar{p}_1 + \cdots + m_i\,d\ln\bar{p}_i)$ for the material in the bulk solution of I; for the adsorbed quantities at the surface of I we must have a similar change: $-RTA\,(\Gamma_1\,d\ln\bar{p}_1 + \cdots + \Gamma_i\,d\ln\bar{p}_i)$ and since there will be small changes in the amounts Γ_i, there will also be the energy change $-A\,d\gamma$ if the process is carried out isothermally. The work gained by the system when sliding the lid from PQ to QS is $A\,d\gamma$ and the work necessary to transfer the adsorbed quantities from II, as the adsorption is progressively terminated at the surface of II, to solution I is: $RTA\,(\Gamma_1\,d\ln\bar{p}_1 + \cdots + \Gamma_i\,d\ln\bar{p}_i)$.

Comparing the results of the two processes we have: $0 = -A\,d\gamma - RTA\,(\Gamma_1\,d\ln\bar{p}_1 + \cdots + \Gamma_i\,d\ln\bar{p}_i) + A\,d\gamma + RTA\,(\Gamma_1\,d\ln\bar{p}_1 + \cdots + \Gamma_i\,d\ln\bar{p}_i)$. Nothing new can be learned from this identity.

References

1) *Adam, N. K.*, The Physics & Chemistry of Surfaces, 3rd ed. 115 (New York 1941).
2) *Langmuir, I.*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1884 (1917).
3) *Gouy, G.*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 131, pp 939–942 (Paris 1900).
4) *Milner, S. R.*, Philosoph. Mag. **13**, 96–100 (1907)
5) *Guggenheim, E. A.*, J. Chem. Phys. **4**, 689–695 (1936).

Aus 370 Nakazato-cho, Kita-ku, Tokyo (Japan)

Katalysator als ein lyophiles Kolloid

Von Sh. Yamaguchi

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Februar 1958)

Als ein lyophiles Kolloid dürfte der Al_2O_3-Pt-Katalysator (Pt: ca. 10 Gew.-%) anzusehen sein. Platin ist im Aluminiumoxyd dispergiert. Dieser Katalysator wird für Petroleumsynthese bzw. -zersetzung (1) als „Platform" angewendet. Er liefert das in Abb. 1 wiedergegebene Elektronenbeugungsbild. Dieses Bild zeigt die

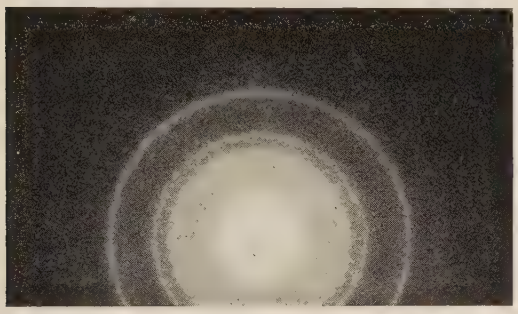


Abb. 1. Beugungsbild des Al_2O_3-Pt-Katalysators Wellenlänge: 495 mm. Positiv in ca. zweifacher Vergrößerung

für das γ-Al_2O_3 und Platin charakteristischen Ringe. Aus der Halbwertsbreite der Beugungsringe kann man auf Korngrößen von ungefähr 100 Å schließen. Die für das Oxyd charakteristischen Ringe und die des Platins sind nur mit Schwierigkeit zu unterscheiden; denn das Gitter des Oxydes und das des Metalls sind nicht allein miteinander isomorph, d. i. kubisch, sondern es sind auch die Netzebenenabstände des ersteren denen des letzteren annähernd gleich. Die Gitterkonstante des γ-Al_2O_3 mit 7,90 Å ist praktisch das Doppelte der des Platins (3,91 Å). So findet eine Gitteranpassung statt, wenn man die beiden Substanzen thermisch und chemisch behandelt (2). Diese Gitteranpassung ist in Abb. 2

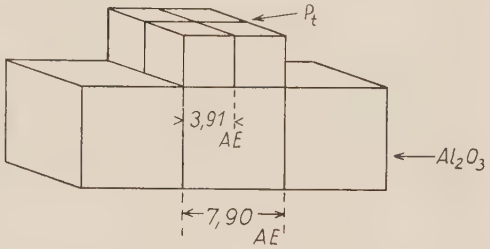


Abb. 2. Gitteranpassung zwischen Aluminiumoxyd und Platin

veranschaulicht. Sie stört die Trennung des Platins von dem Al_2O_3-Träger, da das erstere als dispergierte Phase zur letzteren Verwandtschaft aufweist. Auf diese Weise scheint hier das Bild eines heterogenen Katalysators als ein lyophiles Kolloid verwirklicht zu sein.

Schrifttum

1) *Kastens, M. L.* u. *R. Sutherland*, Indust. Engin. Chem. **42**, 582 (1950).
2) *Yamaguchi, S., T. Nakayama* u. *T. Katsurai*, J. Electrochem. Soc. **95**, 21 (1949).

Tagungsberichte

Bericht über das 4. Aachener Kunststoffkolloquium am 29. und 30. November 1957

Von A. Nogaj (Aachen)

(Eingegangen am 2. Februar 1958)

Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. *E. Jenckel* fand das 4. Aachener Kunststoffkolloquium statt. In den Vorträgen wurden die Themen

„Plastisch-elastisches Verhalten", „Hochmolekulare Lösungen"

und

„Kristallisation, Verschiedenes"

behandelt.

1. Plastisch-elastisches Verhalten

F. H. Müller-Marburg eröffnete das Kolloquium mit einem Vortrag über *„Wärmeeffekte bei Verstreckung von Hochpolymeren"*. Die Analyse der „Energiebilanz" bei der Verstreckung wird vorgenommen durch Messung der bei der Deformation auftretenden Wärmetönung in einem neu entwickelten Kalorimeter bei gleichzeitiger Bestimmung der mechanischen Arbeit. An Stahl und

anderen Festkörpern läßt sich im *Hooke*schen Bereich die reversible Wärme nachweisen. Am Kautschuk läßt sich die Kristallisation erkennen. An plastisch-elastischen Körpern und bei der Kaltverstreckung geben die Kurven detaillierte Einzelheiten und bestätigen die Kaltverstreckungstheorie.

R. Kosfeld-Aachen führte an reinen und weichgemachten Polystyrolen (PS.) *kernmagnetische Resonanzmessungen* durch. Bei dem System protonenenthaltender Weichmacher (WM.)-PST. zeigt das Kernresonanzspektrum unterhalb der Einfriertemperatur eine breite und eine schmale Absorptionslinie, die sich überlagern. Es wird experimentell gezeigt, daß die schmale Linie vom reinen WM. herrührt, und damit bewiesen, daß auch unterhalb der Einfriertemperatur des Systems PS.-WM. der reine WM. sich flüssigkeitsähnlich verhält. Der Anteil des WM. im System, der frei beweglich ist, nimmt mit der Temperatur ab.

K. H. Illers-Aachen referierte über *Messungen der mechanischen Energieabsorption an reinem und weichgemachtem PS.* Die Messungen ergeben beim reinen PS. drei Absorptionsgebiete (α, β, γ) mit Maxima bei 110,50 und —150°C ($\nu = 1$ Hz). Bei WM.-Zusatz verschwindet das β-Maximum. Das α-Maximum verschiebt sich zu tieferen, das γ-Maximum zu höheren Temperaturen, jeweils bis zu einem Grenzwert, der beim γ-Maximum für alle verwendeten WM. bei —30°C liegt. Der zugehörige Relaxationsvorgang spielt sich in einem um so engeren Temperaturbereich ab, je mehr niedermolekularer WM. zugegeben wird. Die „Aktivierungsenergie" des Prozesses wird durch WM.-Zusatz von ca. 10 kcal/Mol beim reinen PS. auf ca. 30 kcal/Mol bei 40% WM.-Gehalt erhöht.

M. Coenen-Würzburg trug über *Volumen- und Schwingungsmessungen an metallischen Systemen (Pt-Rh) und Alkali- bzw. Erdalkali-Boratgläsern* vor. Der Referent ging u. a. auf den Einfluß des Abschreckens und Temperns auf den Relaxationsmechanismus ein. Bei Metallen verschwindet durch Tempern die Relaxationsursache, bei Gläsern wird zunächst das Gerüst geändert. Wenn dabei ein neuer Relaxationsmechanismus entsteht, beruht er auf der Bildung ferngeordneter Bezirke (Kristallite). Die Theorie wird belegt durch Volumen- und Schwingungsmessungen und durch elektronenoptische Aufnahmen.

E. Werner-Aachen beobachtete an verstrecktem PS. die Zeitabhängigkeit der auftretenden Doppelbrechung im Bereich von —25° bis +100°C. Die Zeitabhängigkeit der D.B. kann bis +70°C unter Annahme von zeitabhängigen Relaxationszeiten rechnerisch beschrieben werden.

P. Jung-Leipzig berichtete über ein *einfaches Verfahren zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Ausbreitung von Dehnungswellen in Kautschukfäden.*

2. Hochmolekulare Lösungen

G. V. Schulz-Mainz sprach über *„Thermodynamik und innerer Aufbau hochmolekularer Lösungen"*. Aus der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials erhält man den 2. Virialkoeffizienten B. Eine Beziehung zwischen B und dem Fadenendenabstand gibt Versuchsergebnisse am Polymethylmethacrylat und Polystyrol gut wieder. Aus den Aktivitäten, Verdünnungswärmen und Verdünnungsentropien hochmolekularer Lösungen geht hervor, daß der 2. Virialkoeffizient häufig einen kleinen Wert annimmt, weil sich größere Entropie- und Energieterme kompensieren. Beispiele für solche „pseudoidealen" Lösungen werden gezeigt.

K. H. Karsch-Aachen und *H. Meys*-Aachen untersuchten die *thermodynamischen Eigenschaften verschiedener PS.-Lösungen. Karsch* führte Dampfdruckmessungen an den Systemen PS. mit Benzol, Fluorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin durch. *H. Meys* nahm osmotische Messungen an den Systemen PS.-Toluol und PS.-Cyclohexan vor, wobei die Differenz der osmotischen Drucke zweier verschieden konzentrierter Lösungen gemessen wurde. – Für die von *H. Karsch* untersuchten Systeme und für PS.-Cyclohexan wird eine endotherme Mischungsenthalpie gefunden. Das System PS.-Toluol erweist sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als athermisch. Die Meßergebnisse lassen sich bei den Systemen PS.-Benzol, PS.-Fluorbenzol und PS.-Toluol nach dem halbempirischen Ansatz von *Huggins* wiedergeben, bei den Systemen PS.-CCl_4 und PS.-Pyridin sowie PS.-Cyclohexan nach dem *Tompa*schen Ansatz. Die kritischen Entmischungsdaten werden ausgerechnet.

Zur *Thermodynamik und Kinetik der Quellung* sprach *G. Rehage*-Aachen. Die Quellungswärmen bei dem System Polymeres-Quellungsmittel (QM.) sind vorwiegend exotherm, weil sich der „echten", auf Wechselwirkung beruhenden Quellungswärme die exotherme Einfrierwärme überlagert. – Das Vorzeichen der letzten Verdünnungswärme bestimmt die Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes. In athermischen Systemen ist die maximale Quellung temperaturunabhängig. – Die Quellungskurve weist am Einfrierpunkt einen Knick auf. Im Glasbereich wird mehr QM. aufgenommen, als dies im Zustand des inneren Gleichgewichtes der Fall wäre. Ferner wird gezeigt, daß die Quellungsgeschwindigkeitskonstante dem Diffusionskoeffizienten D proportional ist. Da D um so größer ist, je besser das QM., d. h. je größer der maximale Quellungsgrad ist, verläuft die Quellung um so schneller, je mehr QM. im Gleichgewicht aufgenommen wird.

J. B. Bishops-Antwerpen referierte über die *Diffusion von Lösungsmitteln in Polymeren.* Die Diffusionsgeschwindigkeit von Aceton in Celluloseacetat und Polyvinylacetat wird aus Desorptionsmessungen ermittelt. Die Ergebnisse entsprechen einer starken Änderung des Diffusionskoeffizienten D in einem engen Konzentrationsbereich. Unter der Annahme, daß D bei der kritischen Konzentration C_k von dem kleinen Wert D_0 auf den hohen Wert D springt, gilt im Falle $D \gg D_0$ und Anfangskonzentration $C > C_k$ für die pro cm² desorbierte Lösungsmittelmenge Q_t zur Zeit t:

$$Q_t = \frac{4}{\sqrt{\pi}} (C - C_k) \sqrt{D\,t}\,.$$

Die Experimente lassen sich durch diese Beziehung gut beschreiben.

Weitere Vorträge zu dem Verhalten hochmolekularer Lösungen:

von Gierke-Mainz: *Statistische Thermodynamik des Systems Benzol-Diphenyl.*

G. Butenuth-Aachen: *Bestimmung von Entmischungskurven aus Brechungsindexmessungen* [Naturwiss. **43**, 276/77 (1956)].

3. Kristallisation, Verschiedenes

Die Vorträge zum 3. Rahmenthema wurden eingeleitet von *A. J. Staverman*-Delft, mit dem Vortrag: *„Zur Gültigkeit der Theorie der Gelbildung"*. – Bei der Mischpolymerisation von Vinyl- und Divinylderivaten verschieben zwei Störeffekte die Lage des Gelpunktes (*L. Minnema*, Medeling No 39 van het Central Laboratorium T.N.O., Delft). Es handelt sich dabei um die

verminderte Reaktionsfähigkeit der an der Hauptkette hängenden Vinylgruppen (Abschirmung) und um die intramolekulare Ringbildung. Aus der Bestimmung der Brückendichte und der Zahl der Ringe ergibt sich, daß das Maß der Ringbildung und Abschirmung unabhängig vom Umsetzungsgrad ist. Die Ringbildung wird durch den Gehalt an Divinylverbindung nicht beeinflußt. Die Abschirmung ist jedoch bei hohem Gehalt an Divinylverbindung außerordentlich stark. Die Meßergebnisse haben zusammen mit kinetischen Betrachtungen zu einem eingehenderen Verständnis des Mechanismus der Ringbildung geführt.

K. Überreiter-Berlin sprach über die *Thermo- und Photopolymerisation von Styrol mit Fluorenonperoxyd [FP.]*. Die thermische Polymerisation zeigt als Besonderheit eine Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit kurz nach Reaktionsbeginn und eine starke Übertragungsreaktion auf das FP. Unter Berücksichtigung dieser Effekte werden die Geschwindigkeitskonstanten aus den Messungen der Photopolymerisation berechnet. Die Startkonstante hat einen 100mal größeren Wert als bei der lediglich durch Fluorenon sensibilisierten Reaktion. Damit wird eine direkte Übertragung der von der Fluorenkomponente aufgenommenen Energie auf das Hydroperoxyd wahrscheinlich, daß dadurch in freie Radikale zerfällt.

Über die *Struktur des Teflons* berichtete *G. Butenuth*-Aachen und *H. G. Kilian*-Aachen. *G. Butenuth* benutzte aus der Gasphase polymerisierte dünne Teflonfolien zur Durchstrahlungsmikroskopie im Elektronenmikroskop. Die morphologische Aufbaueinheit dieser Folien sind längsstrukturierte Bänder. Die Zusammenfassung aller Befunde aus Hellfeld-Abbildung, Beugung und Dunkelfeld-Abbildung führt zu der Vorstellung, daß das Material aus Zellen oder Röhren unregelmäßigen Querschnittes aufgebaut ist, deren Wände Orte höheren Kristallgehaltes sind. Die Längserstreckung dieser Röhren verläuft parallel zur Molekülkettenrichtung und zur *c*-Achse der hexagonalen Kristalle.

G. Kilian führte Röntgenuntersuchungen durch. Es zeigt sich, daß sich die Kristallinität des Teflons oberhalb 100°C verändern läßt. Dabei tritt ein „lateraler" Ordnungseffekt ab 100°C auf, der die Molekülanordnung senkrecht zu den Symmetrieachsen verbessert, sowie kurz unterhalb des Schmelzpunktes ein „longitudinaler" Effekt, der die Moleküle in der Gitterrichtung ordnet, in der die Molekülachsen liegen. Unterhalb 100°C wurden keine Tempereffekte festgestellt. Die durchgeführten Messungen lassen die Annahme eines Einfriervorganges bei 100°C vernünftig erscheinen. Der Einfluß der Vorgeschichte ist unterhalb 100°C fixiert. Er bestimmt den Grad der Rotationsumwandlung bei 30°C sowie den Grad des Modifikationswechsels bei 20°C. Der Modifikationswechsel verläuft nicht quantitativ. Beide Umwandlungen sind reversibel. Eine Erklärung der Beugungsphänomene, die die Rotationsumwandlung in Abhängigkeit von der Vorgeschichte kennzeichnen, liegt in der Annahme elastischer Gitterschwingungen im Kristall.

J. Delahaye-Köln referierte über *ein neues Verfahren zur Korngrößenbestimmung von Pulvern.*

Den Abschluß des Kolloquiums bildete ein Vortrag von *E. Jenckel*-Aachen *„Über Haftfestigkeit und Benetzungswärme carboxylsubstituierter Polystyrole."* Die Zerreißfestigkeit von substituierten Polystyrolen, die stumpf mit Aluminiumzylindern verleimt wurden, geht durch ein Maximum bei 0,4 Mol.-% Carboxyl. Aus Messungen der Oberflächenspannung und der Benetzungswärme von Lösungen der monomeren Acrylsäure mit Aluminium läßt sich die Bindungsfestigkeit zwischen einer einzelnen Carboxylgruppe und dem Aluminium angeben und schließlich die Zerreißfestigkeit pro cm^2 abschätzen. Die so gewonnene Festigkeitskurve stimmt in ihrer Form und auch ihren Absolutwerten nach ungefähr mit den beobachteten Werten überein.

Buchbesprechungen

Nachtrag zu: Der Ultraschall, von *L. Bergmann*. 6. Auflage, 66 Seiten (Stuttgart 1957, S. Hirzel Verlag). Preis DM 9,—.

Es mag etwas ungewöhnlich sein, jedoch bei einer derart raschen Entwicklung eines Gebietes durchaus willkommen, wenn das an sich umfangreiche Literaturverzeichnis eines Buches nach drei Jahren durch mehr als 2000 Zitate auf den neuesten Stand ergänzt wird. Auf alle Fälle wird bei einem solchen Spezialgebiet hiermit dem Käufer des Buches ein willkommener Dienst erwiesen.

Zugleich sind einige Berichtigungen zum Buch aufgeführt.

F. H. Müller (Marburg)

Kristalldioden- und Transistoren-Taschen-Tabelle. Von *H. G. Mende*. 111 Seiten (München 1957, Franzis-Verlag). Preis: brosch. DM 4,90.

Das Büchlein enthält sämtliche wichtigen Daten von Kristalldioden und Transistoren, insbesondere die amerikanischen, jedoch auch andere ausländische, vor allem aber die deutschen Typen, bis zum Stand Anfang 1956. Ältere Typen, da noch in Schaltungen eingebaut, wurden mit aufgenommen. Diese Zusammenstellung stellt eine willkommene Hilfe für die Anwendung und geeignete Auswahl dieser Schaltelemente in Labor und bei Entwicklung dar.

F. H. Müller (Marburg)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage System-Nr. 28: **Calcium,** Teil B, Lieferung 2, XVI, 392 Seiten mit 46 Abbildungen (Weinheim 1957, Verlag Chemie) Preis: kart. DM 219,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage System-Nr. 60: **Kupfer,** Teil B, Lieferung 1, XXVII, 624 Seiten mit 58 Abbildungen (Weinheim 1958, Verlag Chemie) Preis: kart. DM 349,—.

Schmidt, R.-Weißwasser: **Die Rohstoffe zur Glaserzeugung.** 2. Auflage von H. Voss-Jena, VIII, 428 Seiten mit 5 Abbildungen (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest&Portig K. G.). Preis: geb. DM 36,—.

Wyckoff, R. W. G.: **Crystal Structures,** Supplement III. Chapters I–VIII. Ca. 200 lose Blätter mit zahlreichen Abbildungen (New York 1957, Interscience Publishers, Inc.) Preis: $ 20,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Kuroda, H. (Dept. of Chem., Faculty of Science, Univ. of Tokyo, Japan). **Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen durch Aktivkohlen.** (J. Coll. Sci. **12**, 496–509, 1957.)

Die Intensitätskurven der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen durcn verschiedene Aktivkohlen werden mit Hilfe der Theorien von *Hosemann* und *Porod* analysiert. Die Verteilung der Teilchengröße wird aus der Streuung abgeschätzt und mit elektronenmikrographischen Daten verglichen. Es ergibt sich eine erhebliche Abweichung. Jedoch sind die mittlere Teilchengröße und der Parameter l_c in der Theorie von *Porod* von gleicher Größenordnung wie die elektronenoptischen Daten. Die Bedeutung dieser Resultate wird diskutiert.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Beran, M. J. (Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Feinverteilung löslicher Substanz bei Durchfluß durch granuliertes Medium.** (J. Chem. Phys. **27**, 270–274, 1957.)

Es wird das Problem der Verteilung löslicher Substanz in einem mit einem granulierten Füllkörper versehenen eindimensionalen Rohr behandelt. Unter der Annahme, daß das Lösungsmittel langsam mit der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ durch das Rohr fließt, wird die resultierende Konzentrationsverteilung der löslichen Substanz gesucht. Es wird gezeigt, daß nach einer langen Zeit die im Zeitpunkt 0 in einem kleinen Bereich konzentrierte lösliche Substanz normal über die Strecke $\bar{v}t$ verteilt ist und daß ihre Standardabweichung proportional $t^{1/2}$ ist. Außerdem zeigt der Autor, wann dieser Effekt bei Jonenaustauschproblemen nicht berücksichtigt werden muß.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Tinoco, I. u. *M. P. Freeman* (Dept. of Chem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Die optische Aktivität orientierter Kupfer-Helices. I. Experimentelles.** (J. Phys. Chem. **61**, 1196–1200, 1957.)

Die Drehung linear polarisierter Mikrowellen durch rechtsgewundene Helices aus Kupferdraht wurde als Funktion der Wellenlänge gemessen. Man erhielt dabei für dieses Modellsystem die optische Aktivität sowohl entlang der Helixachse Θ_{33}, wie auch senkrecht dazu, Θ_{11}. Die Kurven für die Dispersion der Drehung lassen sich durch *Drude*-Gleichungen beschreiben; Θ_{33} enthält positive, Θ_{11} dagegen negative Glieder. Die optisch aktiven Absorptionsbanden stehen mit der Drahtlänge in der Helix in einer einfachen Beziehung, und die kritischen Wellenlängen längs und senkrecht zur Schraubenachse sind nahezu gleich. Abgesehen von der Abhängigkeit von der Helixlänge sind die beobachteten Erscheinungen analog denen, wie man sie bei helixförmigen Polypeptiden antrifft. Vorschläge für ein exaktes Modellsystem werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chu, Ch.-M., G. C. Clark u. *St. W. Churchill* (Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Eine Sechskomponentenlösung der Mehrfachstreuung durch eine Dispersion mit einer teilweise reflektierenden Grenzfläche.** (J. Phys. Chem. **61**, 1303–1309, 1957.)

Die Streuung elektromagnetischer Strahlung durch dichte Dispersionen mit einer teilweise reflektierenden Grenzfläche wird theoretisch untersucht und dabei der Fall planparalleler Dispersionen von nichtabsorbierenden, gleichförmig großen Teilchen betrachtet. Eine Darstellung durch sechs Komponenten wird verwendet, um die Transportgleichung auf einen Satz gewöhnlicher Differentialgleichungen zu reduzieren. Hierfür findet man eine analytische Lösung und die zweckmäßigen Bedingungen für die Grenzschicht, damit Reflexion auftreten kann. Die Intensität in jeder Richtung und die durch eine beliebig orientierte Ebene an jeder beliebigen Stelle innerhalb der Dispersion erfaßte Stärke läßt sich durch die Auflösung der diskreten Komponenten gewinnen. Die Lösung spricht für einen bilinearen Einfluß der Reflexion auf die diskreten Komponenten der Intensität. Der Einfluß der übrigen Variablen wird graphisch illustriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Genensky, S. H. und *G. F. Newell* (Brown University, Providence 12, Rhode Island, USA). **Schwingungsspektrum und Wärmekapazität eines Kettenpolymeren-Kristalls.** (J. Chem. Phys, **26**, 486–497, 1957.)

Eine theoretische Arbeit zur Überprüfung des *Born-von Karmann*-Modells eines Kettenpolymeren-Kristalls; die Autoren benutzten analytische Näherungen und keine numerischen Methoden. Die Frequenzverteilung $g(\nu)$ wird unter Benutzung der von *Stockmayer* und *Hecht* vorgeschlagenen Kraftkonstanten für den gesamten Frequenzbereich konstruiert. Ein Ast dieser Verteilungskurve ist für die kleinsten Frequenzen proportional ν^2; proportional $\nu^{3/2}$ für etwas größere, proportional $\nu^{1/2}$ für noch größere Frequenzen und schließlich proportional $\nu^{-1/2}$ in einem vierten Frequenzbereich. Die Kurve $g(\nu)$ zeigt ein anomales Verhalten, das seine Ursache in den starken Valenzkräften hat, die einer Spannung der Bindungswinkel entgegenwirken. Das Auftreten derartiger Anomalien wird diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Brown, W. C. u. *I. B. Cutler* (Salt Lake City, Utah). **Das Fließen weicher Festkörper durch Rohre.** (J. Coll. Sci. **12**, 195–203, 1957.)

Als Modellversuch wurde das Fließen von festem Blei und festem Wachs bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten und Temperaturen in einem Rohr untersucht. Durch experimentelle Vorkehrungen wird das Pfropfenfließen in den relativ weiten Röhren vermieden. Die Auspreßgeräte sind genau beschrieben.

Mit Hilfe des Ansatzes von *Eyring* für den Schergeschwindigkeitsgradienten im Fließquerschnitt wird die Viskositätsgleichung abgeleitet. Der Ausdruck vereinfacht sich für relativ hohe Drucke zu einem Exponentialansatz. Die abgeleitete Beziehung wird im stationären Zustand bei hinreichend hohen Drucken, d. h. großen Fließgeschwindigkeiten, gut durch die experimentell gefundenen Werte bestätigt, was bei kleineren Fließgeschwindigkeiten nicht in demselben Maße der Fall ist.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Belehradek, J. **Theoretische Interpretation der Temperatur-Viskositätsgleichung von Slotte in Verbindung mit dem Übergang in den Glaszustand.** (Recueil **76**, 165–168, 1957.)

Die *Slotte*sche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur für die Mehrzahl der *Newton*schen Flüssigkeiten. Faßt man die eine der beiden Konstanten (mit der Dimension einer Temperatur) als die Temperatur auf, bei der die unterkühlte Flüssigkeit bei gegebener Schubspannung gerade zu fließen beginnt, dann wird mit dieser Konstanten die Glastemperatur für die unterkühlten Flüssigkeiten festgelegt. Die ebenfalls hauptsächlich auf Platzwechselprozessen beruhenden Vorgänge wie die Diffusionsgeschwindigkeit einfacher Stoffe in Wasser und die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen werden in ihrem Temperaturverhalten ebenfalls von der *Slotte*schen Gleichung gut beschrieben. Die Werte der Temperaturkonstanten liegen in der Nähe der für die Viskosität ermittelten. In einer Tabelle sind für eine Reihe von Substanzen und alle drei Phänomene die gefundenen Zahlen zusammengestellt.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

b) Physikalische Chemie

Kay, R. L. u. *D. A. MacInnes* (Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N.Y., USA). **Die EMK-Zentrifuge, Faktoren, die ihre Genauigkeit beeinflussen.** (J. Phys. Chem. **61**, 657–661, 1957.)

Mit dem Ziel, die Genauigkeit der Messungen mit der EMK-Zentrifuge zu erhöhen, wurden Untersuchungen angestellt über 1. den Stromkreis zur Messung der Zellenpotentiale, 2. den Kollektor, der die leitende Verbindung zwischen der galvanischen Zelle im Rotor und dem Potentiometer herstellt, 3. die Form der Zelle und ihren Einbau, 4. thermische Effekte, die durch Kompression beim Zentrifugieren hervorgerufen werden, und 5. den Einfluß der thermischen Isolierung der Zelle. Die Autoren beschreiben eine Möglichkeit, den Einfluß thermischer Effekte auf die gemessenen Potentiale zu korrigieren. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Meselson, M., F. W. Stahl u. *J. Vinograd* (Gates and Crellin Labs. of Chem. u. Norman W. Church Lab. of Chem. Biol., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Sedimentationsgleichgewicht von Makromolekülen in Dichtegradienten.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **43**, 581–588, 1957.)

Eine neuartige Methode zur Untersuchung von Molekulargewichtsverteilung und partiellem spezifischem Volumen von Makromolekülen wurde entwickelt und an Desoxyribonukleinsäure und einigen Viren getestet. Bei diesem Verfahren wird die Gleichgewichtsverteilung von makromolekularer Substanz in der Lösung einer niedermolekularen Verbindung beobachtet, deren Dichteverteilung dem Gleichgewichtszustand entspricht. Das Zentrifugalfeld treibt die Makromoleküle in die Bezirke der Lösung, in denen die Summe der auf sie wirkenden Kräfte Null ist. Dieser Tendenz wirkt die *Brown*sche Bewegung entgegen, so daß sich im Gleichgewicht die Makromoleküle in einer Bande verteilen, deren Breite umgekehrt proportional ihrem Molekulargewicht ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Almin, K. E. (Swedish Forest Products Res. Lab., Paper Technol. Dept., Stockholm, Schweden). **Fraktionierung von Polymeren durch Flüssig/flüssig-Verteilung. I. Theorie.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1541–1549, 1957.)

Gleichungen zur Berechnung der molekularen Verteilungsfunktionen von Polymeren aus Fraktionierungen durch Gegenstromverteilung werden für den Fall idealer Bedingungen abgeleitet. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß die Beziehung zwischen Molekulargewicht und den Verteilungskoeffizienten ziemlich kompliziert ist und die experimentellen Bedingungen deshalb so gewählt werden müssen, daß diese monoton wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Moffitt, W. (Dept. of Chem., Harvard Univ., Boston, Mass. USA). *D. D. Fitts* u. *J. G. Kirkwood* (Sterling Chem. Dept., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Kritik der Theorie der optischen Aktivität von Polymeren mit Helixstruktur.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **43**, 723–730, 1957.)

Die zur Erklärung der optischen Aktivität von Polypeptiden herangezogene quantenmechanische Theorie geht von einer Näherungsformel von *Kirkwood* (J. chem. Phys. **5**, 479, 1937) aus. Diese wird nun für die Bedingung, daß eine Folge identischer Reste vorliegt, erneut abgeleitet und speziell auf Helices angewandt. Dabei wird die seitens *Moffitt* (J. chem. Phys. **25**, 467, 1956) früher unexakt durchgeführte Analyse eines Faktors ($A_{\sigma\sigma^2}$) berichtigt, was zur Aufklärung über die Grenzen der Anwendbarkeit der Theorie von *Born-von Karmann* führt. Letztere liefert zwar ein korrektes Bild der Spektren der Molekelkristalle, aber sonst ist bei ihrer Anwendung Vorsicht geboten, insbesondere im Falle der optischen Drehung in langen Helices.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Parks, J. R. u. *J. R. Van Wazer* (Monsanto Chemical Company, Inorganic Chemicals Division, Dayton, O., USA). **Struktur und Eigenschaften kondensierter Phosphate. XII. Reorganisationstheorie und einige Anwendungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4890–4897, 1957.)

Die Reorganisation wird zunächst vom Gesichtspunkte der Gleichgewichtszustände zwischen den verschiedenen Phosphatbausteinen (Verzweigungen, Mittelteilen und Enden) wie auch denen, die zwischen diesen, Orthophosphat und freiem Metalloxyd vorliegen, behandelt. Die Variation der relativen Anteile dieser Einheiten gegenüber dem Molverhältnis zwischen Metalloxyd und P_2O_5 wird als Funktion des Betrages der Ionisation des Metalls im System Metalloxyd/P_2O_5 diskutiert. Aus statistischen Überlegungen werden Molekülstrukturen abgeleitet. Zusätzlich zur *Flory*schen Verteilungsfunktion wird eine neue Verteilungsfunktion auf der Grundlage der Informationstheorie abgeleitet. Die *Flory*sche Funktion entspricht flexiblen Ketten (nichtionisierten Molekeln), die neue dagegen starren Stäbchen. Beide Verteilungsfunktionen werden aber nur durch solche Werte des Metalloxyd/P_2O_5-Verhältnisses erfüllt, bei denen nur eine verschwindend kleine Anzahl an Verzweigungen vorliegt. Der hier beschriebene Behandlungsweg läßt sich allgemein auf sämtliche aus in Reorganisation befindlichen Molekelstrukturen zusammengesetzten Systeme übertragen, von den nicht-ionisierten, unpolaren Molekeln bis zu den vollständig ionisierten Polyelektrolyten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cann, J. R., J. G. Kirkwood u. *R. A. Brown* (Dept. of Biophys.,Florence R. Sabin Labs., Univ. of Colorado Med. Center, Denver; the Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn.;

Lederle Labs., Pearl River N.Y., USA). **Theorie des Isomerisationsgleichgewichtes bei der Elektrophorese. I.** (Arch. Biochem. Biophys. **72**, 37–41, 1957.)

Von der Behandlung der allgemeinen Theorie von Elektrophorese und Sedimentation in Zweikomponenten-Gleichgewichtssystemen, $A \leftrightharpoons B$, ausgehend wird eine analytische Näherungslösung angegeben, wie auch eine einleuchtende Berechnung für den Spezialfall durchgeführt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen gleich sind. Diese Rechnungen zeigen, daß die Schlierendiagramme zwei Maxima des Gradienten zeigen müßten, solange die Elektrophoresezeiten unterhalb der Halbwertszeit der Reaktionen liegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Weller, A. (Lab. f. phys. Chem. d. T.H. Stuttgart). **Eine verallgemeinerte Methode diffusionsbestimmter Reaktionen und ihre Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung.** (Z. phys. Chem., N.F. **13**, 335–352, 1957.)

Die *Smoluchowki*sche Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen wird im Zusammenhang mit der Theorie der Fluoreszenzlöschung auf solche Fälle erweitert, bei denen Diffusion und chemische Reaktionsschritte mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen und außerdem weitreichende *Coulomb*-Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern besteht, die durch die Ionenwolke teilweise abgeschirmt ist. Eine einfache exponentiell-hyperbolische Löschformel wird entwickelt, die in guter Näherung die Auswertung von Messungen der Fluoreszenzlöschung gestattet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jost, W. u. *H. J. Oel* (Inst. f. phys. Chem., Univ. Göttingen). **Diffusion in mehrphasigen eindimensionalen Systemen.** (Z. phys. Chem., N. F. **13**, 265 bis 277, 1957.)

Aus den Lösungen der Diffusionsgleichungen für zweiphasige unendliche Systeme lassen sich durch Anwendung der Spiegelungsmethode Lösungen für bestimmte endliche Systeme gewinnen. Für zweiphasige Systeme mit einer Hemmung an der Phasengrenze findet man Lösungen, die ebenfalls mit der Spiegelungsmethode auf endliche Systeme übertragen werden können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ptitsyn, O. B. (Inst. f. hochmol. Verbb. i. d. Akad. d. Wissensch. SSSR., Leningrad). **Geometrie bandförmiger Polymerer. V. Lichtstreuung durch polymere Knäuel und Volumeneffekte.** (Ž. fiz. Chim. **31**, 1091–1102, 1957.)

Der Einfluß der Volumeneffekte auf die Lichtstreuung in Polymer-Lösungen wurde untersucht. Es zeigte sich, daß die Asymmetrie der Lichtstreuung bei vergleichbaren Makromolekülgrößen durch die Volumeneffekte stärker erniedrigt wird, als dies nach der *Debye*schen Theorie zu erwarten war. Die Untersuchung der Lichtstreuung einer Polymeren-Fraktion in einem weiten Winkelbereich gestattet im Prinzip, nicht nur die Molekülgrößen dieser Fraktion, sondern auch die Abhängigkeit der Größe vom Molekulargewicht festzustellen. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Bestimmung von Makromolekülgrößen aus dem Verhältnis der Streulichtintensitäten bei 45° und 135°, sowie die Abschätzung der Polydispersität und der Molekülverzweigung nach der Lichtstreuungsmethode nur bei schlechten Lösungsmitteln zulässig ist, bei denen man die Volumeneffekte vernachlässigen kann.

K. C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Djurfeldt, R. u. *O. Samuelson* (Dept. of Engineering Chem., Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden) **Ionenaustauschgleichgewichte. II. Untersuchung der Assoziation in Natriumpolymetaphosphatlösungen, die Zink, Kupfer und Mangan enthalten.** (Acta Chem. Scand., **11**, 1216–1222, 1957)

Der Austausch von Natriumionen gegen zweiwertige Ionen (Zn, Cu, Mn) wurde in Polymetaphosphatlösungen bei Verwendung eines Kationenaustauschers untersucht. Dabei zeigte es sich, daß nicht allein die zweiwertigen, sondern auch die Natriumionen mit dem Polyamin kombinieren und ein Wettbewerb zwischen den zweiwertigen Kationen und den Natriumionen um Plätze im polymeren Knäuel eintritt. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß das Assoziationsgleichgewicht in Metaphosphatlösungen sich in erster Annäherung durch die Formel von *Rothmund* und *Kornfeld* (Z. anorg. Chem. **103**, 129, 1918) erfassen läßt, die ursprünglich zur Beschreibung der Ionenaustauschergleichgewichte zwischen einem festen Austauscher und Elektrolytlösungen vorgeschlagen wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nielsen, A. E. (Universitetets fysik-kemiske institut, København, Dänemark). **Keimbildung bei der Bariumsulfatfällung.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1512–1515, 1957.)

Reinigt man das Reaktionsgefäß aus Glas zunächst mit Wasserdampf, so wird die Zahl der Kristallkeime pro Volumeneinheit bei der Fällung von Bariumsulfat auf $^1/_{10}$ oder weniger reduziert. Während der Fällung wurden *Tyndall*-Spektren höherer Ordnung beobachtet. Aus diesen Ergebnissen schließt man, daß unter normalen Bedingungen der größte Teil der Keime nicht durch einen Prozeß in homogener Phase gebildet wird, sondern von den Glaswänden stammt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Packter, A. (106 Howberry Road, Canons Park, Middlesex, England). **Untersuchung der die primäre Teilchengröße kristalliner unlöslicher Metallsalzniederschläge bestimmenden Faktoren.** (Z. phys. Chem. **207**, 210–222, 1957.)

Der Einfluß von Übersättigung, Konzentrationsverhältnis der reagierenden Ionen, Temperatur und Rührgeschwindigkeit auf die primäre Teilchengröße in den Niederschlägen unlöslicher kristalliner Metallsalze wurde untersucht. Es zeigte sich, daß die Teilchengröße schnell mit zunehmender Übersättigung abfällt entsprechend den Gesetzen von *Weimarn* und dem Massenwirkungsgesetz nach *Duke* und *Brown* (J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1443, 1954). Für solche Reihen von Metallsalzen mit gleichem Anion oder Kation bestimmt in erster Linie die Löslichkeit die Teilchengröße des Niederschlages bei bestimmter Übersättigung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Sherman, G. D. (Dep. of Agronomy and Soil Sci., Hawaii Agric. Exp. Station, Honolulu, Hawaii USA). **Bildung von „Gibbsite"-Aggregaten in „Latosol"-Erden aus vulkanischer Asche.** (Science **125**, 1243–1244, 1957.)

Gallertartige Tone extrem geringen Volumengewichtes (Böden der „hydrol humic latosol"-Gruppe), die sich aus vulkanischen Ascheablagerungen des Mauna Kea auf Hawai gebildet haben, wurden der Dehydratation unterworfen. Dabei bildeten sich Mischungen von hell und dunkel gefärbten Aggregaten. Die hellen Aggregate bestanden aus einem Trihydrat des Aluminiumoxyds („Gibbsite"), die dunklen waren stark magnetisch, was für die Trennung ausgenutzt wurde, und enthielten mehr als 20% Siliziumoxyd und 30–40% Eisenoxyd. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Glimcher, M. J., A. J. Hodge u. *F. O. Schmidt* (Dept. of Biol., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Makromolekulare Aggregationszustände im Zusammenhang mit der Mineralisierung. Das System Collagen-Hydroxylapatit, untersucht in vitro.** (Proc. Natl. Aacd. Sci., USA. **43**, 860–867, 1957.)

Die allgemeine Behandlung des Prozesses der Einleitung von Mineralisation in biologischen Systemen wurde am Beispiele der Wechselwirkung zwischen Kollagen und Hydroxylapatit untersucht. In diesem Falle erfordert die Keimbildung bei den anorganischen Kristallen eine präzise Nachbarstellung bestimmter Gruppen in der organischen Matrize, damit eine spezifische, stereochemische Struktur aufgebaut wird. Bei den Versuchen wurde dies durch Verwendung eines Kollagenpräparates demonstriert, das man in vitro in eine Reihe der verschiedensten Formen brachte. Davon zeigten sich allein die nativen Fibrillen zur Auslösung der Bildung von Hydroxylapatitkristallen in der Lage, wenn sie sonst stabilen Lösungen mit Kalzium- und Phosphationen ausgesetzt wurden. Durch eine Reihe analytischer Methoden ließ sich zeigen, daß dispergierte Molekel von Tropokollagen selbst, sowie lineare Polymere des Tropokollagens (Protofibrillen) die Mineralisation nicht auslösen können. Die Fähigkeit zur Einleitung von Mineralisation ist anscheinend nicht spezifisch für Knochenkollagen, da sich in vitro auch eine Reihe sonst normaler nichtkalzifizierter Kollagene mineralisieren läßt. Die Auswirkungen der experimentellen Beobachtungen auf die Verkalkung in vivo werden kurz diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Westheimer, F. H. (Mallinkrodt Chem. Labs. Harvard Univ., Boston, Mass., USA). **Hypothese über den Wirkungsmechanismus von Chymotrypsin.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **43**, 969–975, 1957.)

Darlegung einer Hypothese über den Wirkungsmechanismus von Chymotrypsin, die auf der Voraussetzung beruht, daß das Protein in der Nähe der aktiven Gruppen innerhalb des Enzyms eine α-Helix bildet. Der daraus abgeleitete Mechanismus vermag die wichtigsten Reaktionen des Chymotrypsins zu erfassen und gestattet spezifische Voraussagen. Seine Grenzen werden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koffler, H., G. E. Mallett u. *J. Adye* (Labs. of Bacteriol., Dept. of Biol. Sci., Purdue Univ., West Lafayette, Ind., USA). **Molekulare Ursache der biologischen Stabilität gegen hohe Temperaturen.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **43**, 464–477, 1957.)

Geißeln von thermophilen Bakterien sind viel stabiler als ähnliche Strukturen aus mesophilen Bakterien. Da es sich bei den Geißeln um organisierte Aggregate von Faserproteinen handelt, ist diese relative Stabilität wahrscheinlich durch diejenigen Kräfte bedingt, die diese Molekeln zusammenhalten. Die relative Festigkeit der Geißeln stellt offensichtlich eine spezifische Eigenschaft dieser Strukturen dar, da man keine stabilisierenden oder labilisierenden Substanzen auffinden konnte. Thermophile Geißeln sind ebenfalls bei Gegenwart von Harnstoff und Acetamid, also typischen Spaltern von Wasserstoffbrücken, und Natriumdodecylsulfat, einer Anionenseife, stabiler als mesophile Geißeln. Diese Befunde werden dahingehend gedeutet, daß die relative Stabilität der thermophilen Geißeln auf häufigere, stärkere oder günstiger lokalisierte Wasserstoff- und/oder hydrophobe Bindungen zurückgeht, als sie in den mesophilen Geißeln aufzufinden sind. Die letzteren enthalten anscheinend doppelt so viele titrierbare Gruppen als die ersteren. Das läßt vermuten, daß sie unter bestimmten Umständen unter größerer Spannung stehen, bedingt durch die abstoßenden Kräfte zwischen geladenen Gruppen gleichen Vorzeichens.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraser, D., H. R. Mahler, A. L. Shug u. *C. A. Thomas, jr.* (Depts. of Bacteriol. and Chem., Indiana Univ., Bloomington, Ind., USA). **Die Infektion von Zellplasma von Escherichia Coli mit einem Desoxyribonukleinsäurepräparat aus Bakteriophage T 2.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA **43**, 939–947, 1957.)

Ein durch Behandlung von Bakteriophage T 2 mit 8-molarem Harnstoff gewonnenes Präparat von Desoxyribonukleinsäure war in der Lage, durch Infektion von Protoplasten aus E. coli, Stamm B, ebenso von solchen aus dem gegen Bakteriophage T 2 resistenten Stamm B/2, den Virus zu erzeugen. Es wurden die zur Stütze der Annahme, daß die Infektion tatsächlich allein durch die Nukleinsäure bewirkt wurde, geeigneten experimentellen Beweismittel diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ram, J. S. u. *P. H. Maurer* (Dept. of Pathol., Univ. of Pittsburgh, School of Med., Pittsburgh, Pa., USA). **Immunochemische Untersuchungen an einigen acetylierten Proteinen: Acetyliertes Serumalbumin, ein Antigen an Kaninchen.** (Arch. Biochem. Biophys. **72**, 119–126, 1957.)

Die Einflüsse der Acetylierungsreaktion auf Kaninchenserumalbumin, Rinderserumalbumin und Kaninchen-γ-Globulin wurden mit immunochemischen Methoden untersucht. Dabei erwies sich acetyliertes Kaninchenserumalbumin in Kaninchen als Antigen. Weiter lösen acetylierte Proteine Nebenreaktionen mit den gegen andere acetylierte Proteine erzeugten Antiseren aus. Diese Befunde werden hinsichtlich der Bedeutung der NH_3^+-Gruppe des Antikörpers bei der Wechselwirkung zwischen Rinderserumalbumin und seinem Antikörper, sowie den Bedingungen für die Antigenwirkung von Proteinen im allgemeinen diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Spizizen (Dept. of Microbiol., Western Reserve Univ., School of Med., Cleveland, O., USA). **Infektion der Protoplasten durch gespaltenen T 2-Virus.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA **43**, 1957.)

Durch gespaltene T 2-Viren, die keine meßbare Infektivität mehr zeigten, gelang die Erzeugung von infektiösem T 2-Virus nach Bebrüten zusammen mit Protoplasten von E. coli B oder einer Anzahl anderer, normalerweise gegen „T 2-Infektio-

nen" resistenter Bakterien. Jedoch tritt die Virusproduktion nur in unversehrten Protoplasten auf, d. h. in hypertonischen Zuckerlösungen, und erfordert die Gegenwart von Aminosäuren. Obwohl aus dem T 2-Virus isolierte proteinfreie Desoxyribonukleinsäure normalerweise keinen infektiösen Virus zu erzeugen vermag, zeigten sich jedoch Hinweise dafür, daß durch einen Proteinmantel geschützte DNS-Einheiten an der Bildung von T 2-Virus in den Protoplasten beteiligt sein können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McMaster, P. D. u. *J. L. Edwards* (Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N.Y. u. Dept. of Pathology, Univ. of Florida, School of Med., Gamesville, Fla., USA). **Das Verhalten von zwei Antigenen aus Fremdproteinen während der Inhibierung der Antikörperbildung durch Cortison.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA **43**, 380–387, 1957.)

Verabreicht man Mäusen große Mengen von Hydrocortison F, so versagt die Bildung von Antikörpern zu zwei Antigenen aus Fremdproteinen, die in normalen Tieren ohne weiteres erfolgt. Die Verteilung und Ablagerung eines dieser Antigene, eines hellblauen Azoproteins, das aus Rindergammaglobulin hergestellt wurde, war dabei die gleiche, während das zweite Antigen dann wieder zur Erzeugung von Antikörpern in der Lage war, als man nach etlichen Tagen die Cortisoninjektion abbrach. Demnach dürfte der Inhibitionsmechanismus für die Antikörperbildung durch Cortison kaum etwas mit der Fähigkeit der Tiere zur Aufnahme bzw. Lagerung dieser beiden Proteinantigene zu tun haben, noch scheint er diese Antigene schneller zu vernichten. Deshalb muß Cortison entweder die Verwertung der Antigene oder die eigentliche Bildung der Antikörper beeinflussen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lautsch, W., W. Broser u. *V. Gödicke* (Inst. f. org. Chemie der Fr. Univ. Berlin, Berlin). **Versuche zur Energieübertragung.** (Z. f. Naturforschg. **12b**, 303–307, 1957.)

Eine Energieübertragung bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 578 mμ in die Wirkungsgruppe des Isocyanin-poly-DL-alaninjodäthylats auf die CO-Mesopyridinhämochromogen-poly-(phenylalanin-glutaminsäure) (Oxydase-Modell) findet nicht statt, was auf die Abwesenheit von aromatischen bzw. heterocyclischen Aminosäuren im Sensibilisatorpolypeptid zurückgeführt wird. Spuren von Nitrobenzol setzen die Quantenausbeute der photochemischen Spaltung der CO-Pyridinhämochromogene von Fermentmodellen stark herab, woraus auf angeregte radikalische Zwischenzustände geschlossen wird.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

O'Konski, C. T. u. *R. M. Pytkowicz* (Dept. of Chem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Elektrische Eigenschaften von Makromolekülen. II. Beweis für ein permanentes Dipol-Moment im Rippenfarnstamm des Tabakmosaik-Virus.** (J.Amer. Chem. Soc. **79**, 4815–4816, 1957.)

Im Gegensatz zu den Stämmen des gewöhnlichen Tabakmosaikvirus (TMV) tritt nach den Beobachtungen bei Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung beim „Rippenfarnstamm" dieses Virus eine starke Änderung von Dipolmoment und *Kerr*-Konstanten bei etwa $p_H = 7{,}0$ auf. Da sich dieser TMV-Stamm von den übrigen bisher untersuchten durch seinen Gehalt an Histidin unterscheidet, führt man diesen Effekt auf letztere Aminosäure zurück, zumal diese Annahme auch durch die Titration der Imidazolgruppen des Histidins eine starke Stütze erfährt. Die niedrigere Rotationsdiffusionskonstante läßt sich nicht durch Bildung starrer Dimerer erklären, die Ende-an-Ende gekoppelt sind, wie man sie für den gewöhnlichen TMV vermutet. Der Meßwert spricht für eine Seite-an-Seite-Zusammenlagerung, wobei sich die beiden monomeren Einheiten jeweils zur Hälfte ihrer Länge überlappen würden, aber auch andere Typen von Aggregaten können möglich sein. Nach den Resultaten der Messungen der Doppelbrechung müßten beide Komponenten permanente Dipolmomente besitzen von etwa 10^4 bis 15^5 *Debye*-Einheiten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Okada, S. u. *G. Gehrmann* (Div. of Exp. Radiology, Univ. of Rochester School of Med., Rochester, N.Y., USA). **Röntgenstrahlen-Inaktivierung der Desoxyribonuklease I. IV. Änderungen der Aminosäurezusammensetzung und der UV-Lichtabsorption unter dem Einfluß ionisierender Strahlung.** (Biochim. et Biophys. Acta **25**, 179–182, 1957.)

Es wurden Änderungen der Aminosäurezusammensetzung von Desoxyribonuclease I. beobachtet, nachdem das Enzym ionisierender Bestrahlung ausgesetzt worden war. Die wichtigste Ursache dieser Veränderungen scheint eine durch die Bestrahlung induzierte Desaminierung zu sein. Bei großen Bestrahlungsdosen kann eine signifikante Veränderung im UV-Spektrum des Ferments beobachtet werden. Während die Absorption bei 250 mμ linear mit der Bestrahlungsdosis zunahm, nahm die enzymatische Aktivität exponentiell ab. Die Untersuchungen zeigen, daß Bestrahlungsdosen, die zur Zerstörung des enzymatischen Charakters des Proteins ausreichen, keine entsprechend tiefgreifenden Veränderungen in der Aminosäurezusammensetzung bewirken.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Kornberg, S. R. (Dept. of Microbiol., Washington Univ. School of Med., St. Louis, Mo., USA). **Adenosintriphosphatsynthese aus Polyphosphaten durch Enzyme von Escherichia Coli.** (Biochim. Biophys. Acta **26**, 294–300, 1957.)

Bei früheren Untersuchungen konnte aus Escherichia Coli ein Ferment isoliert werden, das die Umlagerung des endständigen Phosphates von ATP in ein hochpolymerisiertes Phosphat katalysierte. Der Autor kann nun zeigen, daß dieses Ferment auch zur umgekehrten Reaktion fähig ist. Bei dieser Reaktion werden chemisch oder enzymatisch synthetisierte Polyphosphate quantitativ zum ATP-Aufbau verwandt. Dabei dient ADP als spezifischer Acceptor. Verknüpft man die genannte Fermentreaktion mit dem Hexokinasesystem, so werden die Polyphosphate quantitativ zur Synthese von Glukose-6-Phosphat verwandt. – Das genannte Enzym konnte auch vom Corynebacterium diphteriae gewonnen werden.

W. Stamm (Basel)

Greathouse, G. A. (Gainesville, Fla. USA). **Biosynthese von C^{14}-markierter Zellulose durch Acetobacter xylinum. IV. Synthese von D-Glukose-1-C^{14}, D-Glukose-6-C^{14} und Glyzerin-1,3-C^{14}.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4505–4507, 1957.)

In dieser Arbeit wird zuerst über Untersuchungen über die Biosynthese von C^{14}-Zellulose aus D-Glukose-1-C^{14} berichtet. In einer Versuchsreihe

wird durch Acetobacter xylinum aus Glukose, die unmittelbar nach Beimpfung des Nährbodens zugesetzt wurde, Zellulose synthetisieren gelassen. In einer anderen Versuchsreihe wurde die Glukose erst 24 Stunden nach der Beimpfung zugesetzt. Die in dieser letzten Versuchsreihe synthetisierte Zellulose besaß 10–12% mehr Glukose, bei der das C^{14}-Atom in Position 1 vorhanden war, als die Zellulose der ersten Versuchsreihe. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Polymerisation der Glukose ohne vorangehende Aufspaltung dadurch begünstigt wird, daß man die Bakterien zuerst eine Zeitlang sich entwickeln läßt.

C^{14}-Zellulose, die aus D-Glukose-6-C^{14} synthetisiert wurde, besaß 82% der Aktivität in Position 6. Glycerin-1,3-C^{14} als Substrat ergab eine Aktivität von 12% in Pos. 1, 4% in Pos. 2, 22% in Pos. 3, 29% in Pos. 4, 3% in Pos. 5 und 30% in Pos. 6 der Glukose. Die Autoren vermuten, daß zwei Hauptmechanismen der Zellulosesynthese bestehen: 1. direkte Polymerisation über Phosphorylierungsvorgänge und 2. anfängliche Spaltung der Hexose und Resynthese von Hexosephosphaten aus Triosen.

W. Stamm (Basel)

Latner, A. L. u. *A. H. Zaki* (Dept. of Pathology, King's College, Durham, England). **Die Anwendung der Stärke-Gel-Elektrophorese zur Untersuchung der Vitamin B_{12}-Bindung durch Serumproteine.** (Biochem. J. **66**, 54p, 1957.)

Es ist durch papierelektrophoretische Untersuchungen bekannt, daß das Vitamin B_{12} in der Hauptsache an die α-Globulinfraktion gebunden wird. Da aber die papierelektrophoretische Methode den Autoren nicht genügend präzis erschien, führten sie ihre Untersuchungen mit der Stärke-Gel-Elektrophorese durch. Hiermit war es möglich, die α_2-Globulinfraktion in mehrere Banden aufzutrennen. Die α_1-Fraktion ist dabei aber nicht mehr von der Albuminfraktion zu unterscheiden. Mit dieser neuen Methode wird nun gezeigt, daß das Vitamin B_{12} mit einer Anzahl von Proteinfraktionen verbunden ist. Der größte Teil des Vitamins B_{12} war jedoch an die $\alpha\beta$-Globuline gebunden. Da die Konzentration dieser Globuline im Serum sehr niedrig ist, ist das Verhältnis Vitamin/Eiweiß in dieser Fraktion sehr hoch. Dies ist vielleicht ein Hinweis darauf, daß die $\alpha\beta$-Globulinfraktion bei dem Vitamin B_{12}-Transport im Serum eine physiologisch wichtige Rolle spielt.

W. Stamm (Basel)

Harris, J. I. und *A. B. Lerner* (Dpt. Biochemistry, Cambridge, und Dpt. of Medicine, New Haven, England). **Die Aufeinanderfolge der Aminosäuren in dem α-Melanocyten-stimulierenden Hormon.** (Nature **179**, 1346–1347, 1957.)

Aus dem Hypophysenvorderlappen vom Schwein konnten zwei verschiedene Polypeptide isoliert werden, die stimulierend auf die Melanocyten wirken. Die Hauptkomponente, das α-Melanocyten-stimulierende Hormon, ist ein basisches Polypeptid mit dem isoelektrischen Punkt bei p_H 10,5 bis 11,0. Die zweite Komponente, das β-Melanocyten-stimulierende Hormon hat den isoelektrischen Punkt bei p_H 5,5.

Die chemische Struktur der letzteren ist bereits von *Harris* und *Roos* aufgeklärt worden. – In dieser Arbeit wird über die chemische Struktur des α-Melanocyten-stimulierenden Hormons berichtet. Die Aminosäureanalyse ergab das Vorhandensein folgender Aminosäuren: Arg, Glu, Gly, His, Lys, Met, Phe, Pro, Ser, Try, Tyr, Val. Die Aneinanderreihung der einzelnen Aminosäuren ist folgendermaßen: Rest-Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly-Lys-Pro-Val-NH_2.

Die Aminosäurefolge dieser Kette ist gleich derjenigen in der Peptidkette des Corticotropins. Jedoch ist bei dem Melanocyten-stimulierenden Hormon die endständige Aminogruppe des Serins mit einem noch nicht identifizierten Rest verbunden. Die endständige Carboxylgruppe des Valins bietet sich als Amid dar. Die Verf. weisen zum Schluß darauf hin, daß möglicherweise sich das Corticotropin in eine vorwiegend Melanocyten-stimulierende Substanz umlagern kann, wobei der endständige Serinrest eine Rolle spielen soll.

W. Stamm (Basel)

Oncley, J. L., K. W. Walton u. *D. G. Cornwell* (Departm. of Biol. Chem., Harvard Medical School). **Eine Schnellmethode, um die Hauptmenge der β-Lipoproteine des menschlichen Blutserums zu isolieren.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4666–4671, 1957.)

Die Lipoproteine bilden mit dem Sulfatester des makromolekularen Polysaccharides Dextran eine schwerlösliche Verbindung, so daß sie nach dem Abtrennen des Fibrinogens aus dem Blutserum ausgefällt werden können. Dem Schwerefeld von 105 000 g in der Ultrazentrifuge hält der in NaCl-Lösung suspendierte Dextrankomplex nicht stand, sondern zerbricht in die ursprünglichen Bestandteile, und in der Analysenzelle lassen sich 4 verschiedene Schichten trennen, die jede für sich untersucht werden.

Schicht I, die spezifisch leichteste (D.: 1,022), ist nur durchscheinend und enthält ca. 25–35% des Lipoproteins. Die zweite orangegelbe Schicht zeichnet sich durch geringen Proteingehalt aus (5–10%). Die folgende orangefarbene Lösung III (D.: 1,038) beherbergt den Hauptanteil an Protein des ursprünglichen Komplexes (55–65%). Dichte, elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit und chemische Zusammensetzung stimmen hier am besten mit den Daten anderer Forscher überein. Das Polysaccharid sammelt sich im untersten Teil der Zentrifugenzelle an.

Nochmaliges Zentrifugieren der einzelnen Schichten liefert charakteristische Verteilungskurven für jede Schicht und beweist den heterogenen Aufbau des Proteins. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Nizet, A. (Institut de Clinique, Université de Liége, Belgien). **Untersuchungen über die Biosynthese des Häms und des Globins.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 265–277, 1957.)

In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, die Gleichzeitigkeit der Häm- und der Globinsynthese zu zeigen und auch den entsprechenden Mechanismus weiter aufzuklären. Methode: Das Blut von Hunden, die an chronisch-hämorrhagischer Anämie leiden, wird bei 37° C mit Glycin-2-^{14}C incubiert. Bei der Synthese wird dann das Glycin zum Aufbau von Hämoglobin verbraucht. In einem Mol Häm sind acht Teile Glycocoll gegenüber dem Globin, in dem sich nur ein Teil Glycocoll befindet. Aus dem Incubat wird das Hämoglobin in kristallisierter Form gewonnen und aus den Kristallen Häm und Globin dargestellt. Das Globin wird hydrolisiert und aus dem Hydrolisat das Glycocoll chromatographisch gewonnen.

In zwei Experimenten wird gezeigt, daß sich die Aktivität gerade so auf das Häm und das Globin verteilt, wie es dem Verhältnis 8 : 1 ent-

spricht. Daraus schließt der Autor, daß die Synthesen von Häm und dem Globin gleichzeitig ablaufen. Der Einfluß von Substanzen, die die Synthese von Häm und dem Globin spezifisch hemmen bzw. beschleunigen, zeigt, daß die Hämsynthese praktisch unabhängig von der Globinsynthese ist. Die Globinsynthese ist jedoch stark von der Hämsynthese abhängig. *W. Stamm* (Basel)

Takemori, N., S. Nomura, M. Nakano, Y. Morioka, M. Hemni u. *M. Kitaoka* (National Institut of Health, Shinagawa-ku, Tokyo, Japan). **Neue Poliovirusmutanten.** (Science **125**, 1196–1197, 1957.)

In dieser Arbeit wird über neue Mutanten von Polioviren der Stämme: Mahoney und MEF-1 berichtet. Die Mutanten sind resistent gegenüber Hemmern im normalen Rinderserum. Sie wurden durch Serienpassage der beiden genannten Stämme in Hela-Zellkulturen, deren Medium 20–40% des hemmenden Rinderserums enthielt, gewonnen. Die genaue Methode entnehme man dem Original. Von dem Mahoney-Stamm konnten nach siebenmaliger Passage die Mutanten erhalten werden; von dem MEF-1 Viren sogar nach einer einzigen Passage. Die gezüchteten Mutanten unterscheiden sich in ihrer Virulenz an Mäusen kaum von ihren beiden Ausgangsstämmen. Sie sind ferner stabil gegenüber einer zehnmaligen, schnellen Passage durch Hela-Zellkulturen oder Affen-Nierenzellkulturen.

W. Stamm (Basel)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Shereshefsky, J. L. (Chemistry Department, Howard University, Washington, D.C.). **Monomolekulare Schichten von Dicetylfumarat und Dicetylmaleat und ihre Wechselwirkung mit Brom und Jod.** (J. Phys. Chem. **61**, 1053–1058, 1957.)

Der Spreitungsdruck, das Oberflächenpotential und das vertikale Dipolmoment von Filmen der beiden Ester als Funktion der Fläche pro Molekül sowie der Einfluß von Brom und Jod im Substrat werden im Zusammenhang mit der unterschiedlichen Molekülstruktur diskutiert. Beim Fumarsäureester ergaben sich Anzeichen für die Bildung von doppelten Molekülschichten.

H. Lange (Düsseldorf)

Shafrin, E. G. und *W. A. Zisman* (U.S. Naval Research Laboratory, Washington 25, D.C.). **Die Adsorption an Platin und die Benetzbarkeit von monomolekularen Schichten endständig fluorierter Oktadecylderivate.** (J. Phys. Chem. **61**, 1046–1053, 1957.)

Frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß mit einer kondensierten monomolekularen Schicht einer perfluorierten langkettigen Fettsäure bedeckte Oberflächen nicht nur hydrophob sind, sondern auch eine ungewöhnlich geringe Benetzbarkeit für organische Flüssigkeiten aufweisen. Es wurde erwartet, daß man einen ähnlichen Effekt mit einer dicht gepackten monomolekularen Schicht von Molekülen erreichen könne, die aus einer langen Kohlenwasserstoffkette bestehen, welche an einem Ende durch eine stark adsorbierbare Gruppe, am anderen Ende durch eine CF_3-Gruppe abgeschlossen wird. Versuche in dieser Richtung wurden mit ω-Trifluorstearinsäure und mit ω-Trifluoroktadecylamin durchgeführt, neben Parallelversuchen mit Stearinsäure und Oktadecylamin. Die Schichten wurden durch Adsorption aus einer Lösung auf Platin aufgebracht. Die Adsorption von ω-Trifluoroktadecylamin geht viel langsamer vor sich als die der anderen Verbindungen. Entgegen der Erwartung bringt die Einführung der CF_3-Gruppe nur eine verhältnismäßig geringfügige Verminderung der Benetzbarkeit mit sich. Es wird angenommen, daß der starke Dipolcharakter der $CF_3 \cdot CH_2$-Gruppe die durch die Einführung der CF_3-Gruppe an sich zu erwartende Verminderung der Benetzbarkeit kompensiert.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Van Olphen, H. (Shell Development Company, Exploration and Production Research Division, Houston, Texas). **Oberflächenleitfähigkeit verschiedener Ionenformen von Bentonit in Wasser und die elektrische Doppelschicht.** (J. Phys. Chem. **61**, 1276–1280, 1957.)

Aus Messungen der Leitfähigkeit und Elektrophorese wäßriger Dispersionen von Na- und Ca-Bentonit wird geschlossen, daß die Beweglichkeit der Gegenionen relativ groß ist, obwohl sie sich auf Grund spezifischer Adsorptionskräfte vorwiegend in einer kondensierten *Stern*-Schicht und nur zu einem geringen Teil in einer diffusen *Gouy*-Schicht befinden. Die Beweglichkeit der Ca-Ionen ist gegenüber dem Wert für unendliche Verdünnung stärker reduziert als die der Na-Ionen. Das wird auf den kondensierteren Charakter der Doppelschicht bei den zweiwertigen Ionen zurückgeführt, welcher zugleich auch eine stärkere Assoziation der Elementarschichten des dispergierten Bentonits zur Folge hat. Bei H-Bentonit ist die Beweglichkeit der Gegenionen trotz weitgehend diffuser Doppelschicht gering. Das wird damit erklärt, daß die H-Ionen in der Doppelschicht teilweise durch Al-Ionen ausgetauscht werden, welche die Bewegung der H-Ionen längs der Oberfläche hemmen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Strange, H. O. und *J. F. Hazel* (Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia). **Das elektrokinetische Verhalten anorganischer Substanzen bei Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe.** (J. Phys. Chem. **61**, 1281–1283, 1957.)

Das elektrokinetische Potential positiv geladener anorganischer Kolloide (Fe_2O_3, Al_2O_3) wird durch Zugabe anionaktiver Stoffe (Seifen, Natriumalkylsulfate) in zunehmender Konzentration stark herabgesetzt, bis beim Überschreiten einer „isoelektrischen" Konzentration (IEC) eine Umladung eintritt. Negative Kolloide (MnO_2, As_2S_3) verhalten sich bei Zugabe kationaktiver Stoffe (Alkylaminhydrochloride, Alkylpyridiniumchloride) analog. Für eine homologe Reihe oberflächenaktiver Stoffe ergibt sich zwischen der Zahl N der C-Atome und der IEC die Beziehung des log (IEC) $= A + BN$, wobei A und B Konstanten sind.

H. Lange (Düsseldorf)

v. Stackelberg, M., H. Heindze, F. Wilke und *R. Doppelfeld* (Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn). **Experimentelle Untersuchungen zur Relaxationsbremsung elektrokinetischer Bewegungen.** (Z. f. Elektrochemie **61**, 781 bis 789, 1957.)

Bei der Elektrophorese in einer Elektrolytlösung suspendierter Teilchen spielt neben anderen Einflüssen auch die durch den Relaxationseffekt bedingte Bremsung eine Rolle. Sie macht sich vor allem im Übergangsbereich zwischen den beiden

Grenzfällen einer im Vergleich zur Teilchengröße sehr großen und einer sehr kleinen Ausdehnung der diffusen Gegenionenschicht bemerkbar. Theoretische Berechnungen von *Overbeek* (Kolloid-Beih. **54**, 287, 1943) und von *Booth* (Proc. Roy. Soc. **A 203**, 514, 1950) wurden durch Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit von feinen Öltröpfchen in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration nachgeprüft. Die Kurve für NaCl-Lösungen schmiegt sich im Bereich von etwa 10^{-5} bis $10^{-3}n$ der theoretischen Kurve für ein ζ-Potential von 100 mV an. Auch die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Tröpfchengröße im Bereich von 1–20 μ stimmt in den wesentlichen Zügen mit dem theoretischen Kurvenverlauf überein. Insbesondere bleibt im Einklang mit der Theorie die Beweglichkeit bei großen Konzentrationen nur noch für sehr kleine Tröpfchen von deren Größe abhängig. Unter Mitberücksichtigung gewisser störender Effekte – innere Rotation bei großen Tropfen, Platzmangel für die vollständige Ausbildung der an der Ölseite der Grenzfläche gelegenen elektrischen Doppelschicht bei kleinen Tropfen – können die Ergebnisse als eine experimentelle Bestätigung der Berechnungen von *Overbeek* und von *Booth* angesehen werden.

Es wurde weiterhin theoretisch erwartet, daß eine Relaxationsbremsung auch bei der Elektroosmose und beim Strömungspotential an aufgerauhten Oberflächen eintritt, wenn das Verhältnis der Dimensionen der Rauhigkeiten und der Dicke der diffusen Gegenionenschicht in einem bestimmten Bereich liegt. Dieser Effekt wurde experimentell an einer Serie von Glasplatten mit abgestufter Aufrauhung nachgewiesen. Er tritt in Übereinstimmung mit der Theorie nur bei höheren ζ-Potentialen auf und kann hierdurch von einer rein hydrodynamischen Hemmung unterschieden werden. *H. Lange* (Düsseldorf)

Hirsch-Ayalon, P. (Central Inst. for Nutrition Research T.N.O., Utrecht, Niederlande). **Imprägnierte Membranen mit spezifischen Permeabilitäten für verschiedene Ionen.** (J. Polymer Sci. **23**, 697 bis 704, 1957.)

Am Beispiel einer $BaSO_4$-Zellophan-Membran werden die Eigenschaften einer neuen Art imprägnierter Membranen beschrieben. Es werden ungewöhnlich hohe Membranpotentiale beobachtet. Die Membranen können galvanische Elektrizität erzeugen und zeigen selektive Permeabilität.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

d) Heterogene Katalyse

Siegel, S. M. (Biol. Labs., Univ. of Rochester, USA). **Katalytische und polymerisationssteuernde Eigenschaften der Oberflächen von Mineralien.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **43**, 811–816, 1957.)

Eugenol, Catechol und Phenylalanin wurden bei Gegenwart verschiedener Gesteine und Mineralien, Wärme und Druck oder H_2O ausgesetzt. Bei Gegenwart von Chrysotil entstand beispielsweise aus Eugenol-Wasser-Gemischen eine Reihe von Substanzen, u. a. ligninartige Polymere (bei 128° und 5 at Druck). Diese Produkte sind verschiedene von denen, die sich ohne das Mineral bilden. Bei 25° erzeugen die drei Verbindungen an verschiedenen Mineralienoberflächen auch verschiedene Produkte. Weiter katalysieren solche Oberflächen auch die Zersetzung von H_2O_2 und die Hydrolyse von Glukose-1-phosphat. Da die Reaktionsbedingungen mild sind und dabei natürliche Mineralien als Katalysatoren wirken, geben die Resultate dieser Experimente Hinweise auf den Verlauf chemischer Umwandlungen in früheren Erdzeitaltern und bilden ein experimentelles Modell für die bipolymere Genesis in den praebiologischen Entwicklungsstadien. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Davis, P. (Research Lab. Kodak Ltd., Wealdstone, Middlesex). **Die Schutzwirkung der Gelatine bei Kolloiden.** (Trans. Far. Soc. **53**, 1390–1394, 1957.)

Auf Grund verschiedener analytischer Nachweisreaktionen ist bekannt, daß hydrophobe Kolloide in wäßriger Lösung nicht ausflocken, wenn ihnen ein hydrophiles Schutzkolloid zugesetzt wird. Der Verfasser hat untersucht, wie die Schutzwirkung der Gelatine auf AgBr, $BaSO_4$, Glaspulver, Aktivkohle und $Fe(OH)_3$ durch Zugabe von K-Hypobromit aufgehoben wird. Die Menge Hypobromit, auf die hin das hydrophobe Kolloid ausfällt (Hypobromitwert), ist für alle Substanzen annähernd gleich, unabhängig von kleineren Temperatur- und p_H-Schwankungen und unbeeinflußt von der Ionenstärke des Kolloids, sofern stets gleich konzentrierte Gelatinelösungen verwandt werden. Nur beim kolloidalen AgBr fällt mit zunehmender AgBr-Konzentration der Hypobromitwert, nähert sich aber noch im Bereich geringer Konzentrationen dem oben beschriebenen Grenzwert. Ersatz der Amino- durch Hydroxylgruppen in der Gelatine und Methylierung der Carboxylgruppen verändern den Hypobromitwert des Sols überhaupt nicht, während eine an der Aminogruppe guanidierte Gelatine den Verbrauch an Salzen der unterbromigen Säure stark ansteigen läßt. Offenbar muß den ursprünglich vorhandenen Guanidingruppen der Gelatine die Schutzwirkung zugeschrieben werden. Daß die Hypobromitwerte unabhängig sind von der Konzentration niedergeschlagener Stoffe, kann durch die geringen Mengen adsorbierter Gelatine gedeutet werden. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Alvang, F. u. *O. Samuelson* (Inst. of Eng. Chem. Chalmers Tekniska Högskola Göteborg, Schweden). **Vergleich verschiedener Membranen für osmotische Bestimmungen des Molekulargewichts der Nitrozellulose.** (J. Polymer Sci. **24**, 353–366, 1957.)

Membranen verschiedener Herstellung und Porenweite wurden dazu benutzt, um den Polymerisationsgrad von Nitrozellulose mit Hilfe osmotischer Messungen zu bestimmen. Für fraktionierte Nitrozellulose waren die osmotischen Drucke bei allen Membranen in guter Übereinstimmung miteinander. Bei den unfraktionierten Proben zeigten die Filter mit kleiner Permeabilitätskonstante wesentlich höhere Drucke an als solche mit größerer Porenweite. Weiter wurde der durchgesickerte Bruchteil Nitrozellulose bestimmt. Er schwankte zwischen 0,1 und 2,4 Gewichtsprozenten für die verschiedenen Membranen. In einer 3. Versuchsreihe wurde der osmotische Druck der Nitrozellulose mit weitporigen Membranen gemessen und dieselbe Lösung in einer Zelle mit wenig durchlässigen Membranen untersucht. Außerdem bestimmten die Verfasser den osmotischen Druck frischer Lösungen mit dem gleichen engporigen Filter. Die Drucke ein und derselben Lösung waren

bei der wenig durchlässigen Membrane bei weitem höher, wenn sie auch nicht ganz die von der frischen Lösung erreichten.

Diese Ergebnisse können nicht allein aus dem Durchsickern niedermolekularer Gebilde von Nitrozellulose gedeutet werden, sondern finden auch ihre Begründung in einer von *Stavermann* aufgestellten Theorie.

Heinrich Barthel (Frankfurt a. M.)

Bondi, A. u. *H. Diamond* (Shell Development Comp., Emeryville, California). **Peptisation in Mineralölen.** (J. Coll. Sci. **12**, 510–522, 1957.)

Untersuchungen über die Peptisation („deflocculation") von neutral und sauer reagierenden Aktivkohlen in flüssigen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmethode geben Aufschluß über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit eines Suspensoids auf Dispersionsmessungen. Alle peptisierenden Zusätze, die in nicht aromatischen Lösungsmitteln untersucht wurden, wirkten auf saure Kohlen stärker ein als auf neutrale. Auch die Zusammensetzung des Lösungsmittels hat einen Einfluß auf die Peptisation. Mehrschichten-Adsorption aus Ölen, die vornehmlich Paraffinkohlenwasserstoffe enthielten, wurde bei einer Reihe der üblichen Peptisationsmittel nachgewiesen.

Es wird angenommen, daß ein stark adsorbiertes polymeres Peptisationsmittel Schleifen bildet, die in das Öl hineinragen. Die Autoren beschränken sich auf eine qualitative Erklärung der beobachteten Effekte. *Rolf Duden* (Frankfurt a. M.)

Volmer, M. (Potsdam-Babelsberg, Jägersteig 8). **Die kolloidale Natur von Flüssigkeitsgemischen in der Umgebung des kritischen Lösungspunktes I.** (Z. phys. Chem. **206**, 181–193, 1957.)

Es wird eine theoretische Rechnung angestellt, um die in Lösungen teilweise mischbarer Flüssigkeiten herrschenden Gleichgewichtszustände der Verteilung kolloidaler Aggregate zu ermitteln. Mit den Ergebnissen der Untersuchung konnten ältere Beobachtungen von *Konowalow* und *Friedländer* gedeutet werden. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Bolt, G. H. (Grasselli Chemicals Dep., E. J. du Pont de Nemours & Comp., Inc., Wilmington, Del., USA). **Bestimmung der Ladungsdichte von Silicasolen.** (J. Phys. Chem. **61**, 1166–1169, 1957.)

Die Ladungsdichte in den Partikeln des kommerziellen Silicasols „Ludox" wurde als Funktion des p_H-Wertes bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde eine neue Technik entwickelt, die es gestattet, die Adsorptionsisotherme des Potential-bestimmenden Ions ohne Störung durch einen Suspensionseffekt kontinuierlich zu messen. Es wird gezeigt, daß die Resultate dieser Messungen mit bestimmten theoretischen Erwartungen übereinstimmen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bungenberg de Jong, H. G. u. J. A. G. Davids (Dept. of Med. Chem., Univ. of Leiden, Niederlande). **Beiträge zur Kolloidchemie der Phosphatide V_a, V_b. 1. Die verschiedenartigen kolloiden Systeme, die sich beim Auflösen von Ei-Phosphatiden in n-Propanol/Wasser-Gemischen, bzw. Gemischen aus tert. Butanol und Wasser ergeben. 2. Einfluß von Cholesterin und einigen anderen organischen Nichtelektrolyten.** (Konink. Nederl. Akad. Wetenschap. Proc. **60**, 255–264, 265–274, 1957.)

Das Verhalten von gereinigten Ei-Phosphatiden in Gemischen aus tertiärem Butylalkohol und Wasser wurde als Funktion von Temperatur und Konzentration in tertiärem Butylalkohol mittels mikro- und makroskopischer Methoden untersucht. Durch die Feststellung des Einflusses einiger organischer Nicht-Elektrolyte (n-Decylalkohol, Oleylalkohol, Cholesterin und Keten) gewann man eine wesentliche Hilfe bei der Deutung der mit dem reinen Phosphatsystem erzielten Ergebnissen. In beiden Fällen treten die gleichen Typen kolloider Systeme auf. Sie finden sich in den „Temperatur/Konzentration an tert. Butylalkohol-", wie auch in den „Temperatur/Konzentration des Zusatzes"-Diagrammen in benachbarten Bereichen in der gleichen Reihenfolge und lassen sich reversibel auseinander gewinnen:

Smektische Phase $\rightleftharpoons$ P-Coacervat $\rightleftharpoons$ O-Coacervat $\rightleftharpoons$ Lösung. Wegen ihrer solubilisierenden Wirkung handelt es sich bei der Lösung möglicherweise ebenfalls um ein kolloides System. Im reinen Phosphatidsystem ist jedoch der Bereich des P-Coacervates äußerst eng, und unterhalb einer bestimmten Temperatur gilt das gleiche auch für den Bereich des O-Coacervates. Dies kann zu dem irrigen Eindruck führen, daß bei reinem Phosphatid die folgende Reihenfolge vorliegen würde:

Smektische Phase $\rightleftharpoons$ O-Coacervat $\rightleftharpoons$ Lösung,

oder bei niedrigeren Temperaturen:

Smektische Phase $\rightleftharpoons$ Lösung.

In den einen Systemen scheidet sich die smektische Phase (wenn man von rechts kommt) in Form von extrem kleinen Teilchen ab, wobei dann ein kolloides System höherer Ordnung spontan gebildet wird (blau opaleszierend, worin mikroskopisch kleine Teilchen zu unterscheiden sind).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Fujitani, Y. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Chikusa, Nagoya, Japan). **Der Einfluß organischer Dämpfe auf die Stabilität von Aerosolen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 683–689, 1957.)

Zwecks Vergleich der Stabilität von Aerosolen in Abhängigkeit von Art und Konzentration zugesetzter Dämpfe einer Reihe organischer Flüssigkeiten und zur Aufklärung der diesen bei der Stabilisierung der Aerosole zukommenden Rolle wurde die Koagulationsgeschwindigkeit der Sole bei Gegenwart solcher Dämpfe verfolgt. Dazu wurden ultramikroskopische Messungen an drei verschiedenen Aerosolen durchgeführt, nämlich den Dämpfen über wäßriger Ammoniumchloridlösung, Glyzerin und Dioctylphthalat. Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nakagaki, M. (Chemistry Department, Wayne State University, Detroit, Michigan). **Eine neue Theorie der Schaumbildung und ihre experimentelle Verifizierung.** (J. Phys. Chem. **61**, 1266–1270, 1957.)

Die Theorie geht von der Annahme aus, daß die Schaumeigenschaften einer Lösung – beurteilt nach dem Schaumvolumen und der Schaumstabilität – von der Größe der Energie ΔFs abhängt, die aufgebracht werden muß, um die Oberflächenschicht ins Innere der Lösung zu überführen. ΔFs kann berechnet werden, wenn der Verlauf der Oberflächenspannung mit der Konzentration bekannt ist. Sind nur wenige Daten hierfür verfügbar, so wird die Gleichung von *v. Szyszkowski* zu Hilfe genommen. Die Gültigkeit der Theorie wird experi-

mentell an wäßrigen Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol, anorganischen Elektrolyten, Farbstoffen und Gelatine bestätigt.

H. Lange (Düsseldorf)

Ross, S. und *T. H. Bramfitt* (Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N.Y.). **Schauminhibierung. VIII. Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von Kolloidelektrolytlösungen bei der Zugabe nichtionogener Schaumstabilisatoren und -inhibitoren.** (J. Phys. Chem. **61**, 1261–1265, 1957.)

Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Paraffinkettensalzen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration wird durch Zusatz nichtionogener Schaumstabilisatoren vermindert, durch Schauminhibitoren hingegen erhöht. Daraus ist zu schließen, daß die Bildung von Mizellen durch Schaumstabilisatoren begünstigt, durch Inhibitoren hingegen zurückgedrängt wird. Die Oberflächenschicht einer Schaumlamelle wird als ausgedehnte „Semi-Mizelle" aufgefaßt, in welcher Zusatzstoffe in gleicher Weise solubilisiert werden wie in den koexistierenden Mizellen im Innern der Lösung.

H. Lange (Düsseldorf)

Sakagami, J. (Dept. of Phys., Fac. of Sci., Ochanomizu Univ., Tokyo, Japan). **Über die Diffusion in der Atmosphäre eines Gases oder Aerosoles in der Nähe des Bodens.** (Natural Sci. Rep., Ochanomizu Univ. **7**, 25–61, 1956.)

Als Ergebnis langjähriger eingehender theoretischer und experimenteller Untersuchungen läßt sich jetzt die Diffusion von Materie in die Atmosphäre innerhalb von einigen Quadratkilometern bis zur Höhe von etwa sechs Metern zahlenmäßig mit hinreichender Genauigkeit erfassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vittori, O. (Deptm. of Meteorology, Univ. of Chicago). **Untersuchung über die chemische Zusammensetzung einiger Arten atmosphärischer Aerosolteilchen.** (Bericht der Universität Chicago, Technical Note No. **5**, Dec. 1956, 48 Seiten.)

Der Verfasser hat verschiedene Methoden entwickelt, um die chemische Zusammensetzung von Aerosolteilchen zu analysieren. Die Teilchen werden auf Millipore-Filtern abgeschieden, die mit einem besonders präparierten Gel getränkt sind. Die abgeschiedenen Teilchen rufen Farbreaktionen hervor, die als „*Liesegang*-Ringe" bekannt sind. Es wurden Tests auf Chloride, lösliche Sulfate, lösliche Sulfide, Nitrate, Fluoride, Blei und Schwermetalle ausgearbeitet. Die untere Nachweisgrenze liegt bei einer Partikelmasse von 10^{-12} bis 10^{-13} gr. Einige Tests wurden so verfeinert, daß der Nachweis von nur 10^{-16} gr möglich ist.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Hoyer, H. W. (Department of Chemistry, Hunter College, New York 21). **Die freie Standardenergie für die Bildung der Natriumlaurylsulfatmizelle.** (J. Phys. Chem. **61**, 1283–1285, 1957.)

Es werden die theoretischen Grundlagen entwickelt, mit deren Hilfe die Konzentrationen der langkettigen Einzelionen, der Gegenionen und der Mizellen eines Paraffinkettensalzes in wäßrigen Lösungen aus experimentellen Daten der Lichtstreuung, der elektrischen Leitfähigkeit und der elektrophoretischen Beweglichkeit der Mizellen berechnet werden können. Die Berechnungen werden für Natriumsulfat durchgeführt. Aus den ermittelten Werten werden weiterhin die Standardwerte der freien Energie für die Mizellbildung bei verschiedenen Ionenstärken errechnet, wobei eine lineare Abhängigkeit resultiert. Die Extrapolation auf die Ionenstärke Null ergibt — 6,1 kcal pro Mol monomeres Laurylsulfat.

H. Lange (Düsseldorf)

Kashiwagi, M. (Mitsuwa Chem. Lab., Sumidaku, Tokyo, Japan). **Beziehung zwischen Schaumeigenschaften und der Struktur oberflächenaktiver Substanzen. I. Schaumeigenschaften wäßriger Seifen und Natriumdodecylsulfat.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 572–574, 1957.)

Die Messung des Schaumvermögens nach der Methode von *Ross-Miles* bewährte sich für die Untersuchung grenzflächenaktiver Substanzen. Es ergab sich dabei als allgemeingültige Regel, daß das Schaumvermögen bis zur kritischen Konzentration der Mizellenbildung mit der Konzentration ansteigt und darüber dann einen konstanten Wert annimmt oder sogar wieder leicht abfällt; weiter ist diese Größe der Oberflächenspannung umgekehrt proportional. Aus diesen Messungen lassen sich die kritische Konzentration und eine Reihe anderer physikalischer Konstanten ableiten. Doch scheinen die Schaumeigenschaften mehr durch die Ionenart als durch die Mizellen bestimmt zu sein. Anorganische Ionen beeinflussen das Schaumvermögen in der Ordnung der lyotropen Reihe: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shirai, M. (Chem. Inst., Coll. of Gen. Educ., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan). **Dielektrische Untersuchungen an Kolloidelektrolyten.** (Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Tokyo **7**, 23–51, 1957.)

Bei kritischer Sichtung des umfangreichen, teilweise zusammen mit *B. Tamamushi* seit dem Jahre 1955 erarbeiteten experimentellen Materials kommt der Autor zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Die Hochfrequenzleitfähigkeit wäßriger Lösungen der Hydrochloride höherer Alkylamine steigt deutlich mit der Konzentration an, entsprechend der kritischen Mizellenkonzentration, und dieser Effekt läßt sich an Hand der *Debye-Falkenhagen*-Theorie der starken Elektrolyte interpretieren.

2. Der Zusatz von Äthanol zur wäßrigen Lösung dieser Substanzen erniedrigt im allgemeinen ihre Leitfähigkeit, jedoch ist bei einigen Konzentrationen unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration die Äquivalentleitfähigkeit etwas größer in wäßrigem Alkohol als in reinem Wasser. Dieses Verhalten läßt sich auf der Grundlage des elektrostatischen Modelles der Mizellenstruktur erklären.

3. Die DK wäßriger Lösungen der höheren Alkylaminhydrochloride zeigt unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration eine starke Zunahme, was in der Hauptsache durch den *Debye-Falkenhagen*-Effekt bedingt ist.

4. Die Molpolarisation der fettsauren Salze der höheren Alkylamine in Benzollösung nimmt mit steigender Konzentration ab, und die Neigung der Polarisation-/Konzentrations-Kurve hängt von der Länge der Kohlenwasserstoffkette der Säure ab. Aus diesem Verhalten schließt man auf ihre starke Dissoziation in wäßriger Lösung.

5. Für die wäßrigen Lösungen der Hydrochloride der höheren Alkylamine nimmt die Überführungszahl der Kationen bei der kritischen Konzentra-

tion für die Mizellenbildung plötzlich zu und strebt dann gegen einen konstanten Wert. Dieser experimentelle Effekt läßt sich aus dem elektrostatischen Mizellenmodell ableiten, und man schließt aus diesen Ergebnissen, daß die Assoziation der Gegenionen eine Voraussetzung für die Bildung der Mizelle bildet.

6. Mit den Messungen der Überführungszahlen stehen diejenigen der elektrophoretischen Beweglichkeit in Einklang.

7. Die elektrischen Eigenschaften der Hydrochloride von höheren Alkylaminen läßt sich durch die Theorie der starken Elektrolyte deuten, und die Mizellenionen lassen sich als polyvalente Ionen mit einer großen Anzahl effektiver Ladungen auffassen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kitahara, A. (Dept. of Chem., Toho Univ., Narashino, Chiba, Japan). **Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration eines Detergens in einem unpolaren Lösungsmittel durch UV-Absorptionsspektren.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 586 bis 589, 1957.)

Die Konzentrationsabhängigkeit der UV-Absorption wurde durch Aufnahme der Absorptionsspektren an Lösungen von Dodecylammoniumbenzoat und Octadecylammoniumbenzoat in Cyclohexan bei 20 ± 2° und 30 ± 2° gemessen. Dabei fand man eine Unstetigkeitsstelle im Funktionsverlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Absorption; andererseits ergaben sich aus der Beziehung zwischen der Menge des in das organische Lösungsmittel solubilisierten Wassers und der Konzentration des Detergens die Werte für die kritische Konzentration der Mizellenbildung. Die Übereinstimmung zwischen diesem Wert und der Unstetigkeitsstelle im Absorptionsverlauf ist eine Stütze für das tatsächliche Vorliegen einer „kritischen Konzentration". Die Konzentration der monomeren Substanz und der molare Extinktionskoeffizient der an der Mizellenbildung beteiligten Molekelen wurde aus einfachen Voraussetzungen berechnet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Hartler, N. (Uddeholms Aktiebolag Cellulose Res. Lab., Skoghall, Schweden). **Charakterisierung von Polyelektrolytlösungen. I. Molekulare Fraktionierung an Ionenaustauscherharzen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1162–1168, 1957.)

Der Siebeffekt von Anionenaustauscherharzen gegenüber einer Polyelektrolytlösung mit Anionen verschiedener Größe wird diskutiert. Bei Versuchen an Polystyrolsulfonsäuren war keine Änderung dieses Einflusses festzustellen, wenn unter Gleichgewichtsbedingungen Harze mit verschiedenem Verzweigungsgrad eingesetzt wurden. Demgegenüber rief eine Änderung der Porosität des Harzes jedoch auch Unterschiede im Zurückhaltungsvermögen für die Anionen hervor. So gelang durch ein hochporöses Harz die Zurückhaltung größerer Ionen als durch ein nur wenig poröses. Aus Harzen mit verschiedenen Porositätsgraden wurde eine Batterie zusammengestellt, die die Fraktionierung von Polyelektrolytlösungen auf der Basis unterschiedlicher Ionengröße gestattet. Die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Methode werden aufgezeigt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hartler, N. (Uddeholms Aktiebolag, Cellulose Res. Lab., Skoghall, Schweden). **Charakterisierung von Polyelektrolytlösungen. II. Trennung starker und schwacher Säuren mittels Ionenexklusion.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1169–1172, 1957.)

Die Ausnützung der Ionenexklusion zu quantitativen Trennungen im Labormaßstab wird beschrieben. Dabei wird der Terminus „Ionenexklusion" für den Effekt gewählt, der dann auftritt, wenn eine Elektrolytlösung mit einem Ionenaustauscher in Kontakt kommt, dessen Gegenionen die gleichen sind wie die in der Lösung vorhandenen. Dann erfolgt kein Ionenaustausch, sondern es setzt eine Neuverteilung der Ionen zwischen der Außenlösung und der inneren Harzphase ein, in derem Verlauf ein starker Elektrolyt aus der Harzphase herausgedrängt (gewöhnlich um mehr als das Zehnfache) wird, während ein schwacher Elektrolyt sich fast augenblicklich darin verteilt. Durch Ausnützung dieses Effektes lassen sich somit starke von schwachen Elektrolyten trennen. Bei dem beschriebenen Anwendungsbeispiel (Sulfitablauge) wird die Frage geprüft, ob schwach saure Gruppen mit den gleichen oder anderen Molekülen kombinieren wie die stark sauren.

Der besondere Vorteil der Exklusionsmethode gegenüber der Ionenaustauschchromatographie liegt darin, daß hier keine Regenerierung des verwendeten Harzes notwendig ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schlögl, R. u. *B. Stein* (Max-Planck-Inst. f. phys. Chem., Göttingen). **Experimentelle Bestimmung des Umwegfaktors bei Diffusion in gequollenen Gelen.** (Z. phys. Chem. N.F. **13**, 111–112, 1957.)

Bei der Diffusion in Gelen mit komplizierter Porenstruktur sind Moleküle oder Ionen, die im Quellungsmittel gelöst und das Gelgerüst nicht durchdringen können, zu Umwegen gezwungen. Der „Umwegfaktor" Θ ist definiert als das Verhältnis der wahren Porenlänge zu dem geometrischen Abstand der Porenendpunkte. Zur experimentellen Bestimmung von Θ wurden Diffusionsmessungen unter stationären und nichtstationären Bedingungen durchgeführt. Bei dem untersuchten Modellsystem kamen dabei als Gel ein Kationenaustauscher auf Phenolsulfonsäure-Basis und als diffundierende Partikel Ionen von Na^{22}, Na^{24} und Br^{28} zur Anwendung. Es zeigte sich, daß der Umwegfaktor bei Na^+, nicht dagegen der des Anions Br^- temperaturabhängig ist. Die strukturellen Ursachen für dieses Resultat werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P. u. *E. Kantner* (Dep. of Chem. of the Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn, New York, N.Y., USA). **Darstellung und Charakterisierung von Polymerenmembranen abgestufter Porosität.** (J. Phys. Chem. **61**, 1169–1171, 1957.)

Durch Hydrolyse eines homogenen Polyvinylbutyralfilms in 4n Schwefelsäure bei 60° konnten semipermeable Membranen abgestufter Porosität hergestellt werden, da die Porosität mit der Dauer der Hydrolyse zunimmt. Bei Substanzen verschiedenen Molekulargewichts wie Harnstoff, Rohrzucker, Rose Bengale G, Salminsulfat und Hämoglobin wurde die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membranen gemessen. Es wurde eine ausgezeichnete Differenzierung beobachtet. Der elektrische Widerstand der Membranen, der in 0,1 m KCl gemessen wurde, schwankte zwischen 21 und 486 Ohm cm^2. Die Permeabilitätskoeffizienten (wirksame Membranfläche pro Einheitsfläche) einer Membran durchschnittlicher Porosität (Wider-

stand 52 Ohm cm²) waren für Harnstoff 0,25, für Rohrzucker 0,051, für Rose Bengale 0,032 und für das Protamin und das Hämoglobin 0. Das Produkt aus dem Ohmschen Widerstand und dem Permeabilitätskoeffizienten für Harnstoff war für die verschiedenen Membranen relativ konstant.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Rice, S. A. u. *P. Doty* (Gibbs Lab., Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Wärmedenaturierung der Desoxyribonukleinsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3937–3947, 1957.)

Verschiedene Präparate von Thymus-Desoxyribonukleinsäure (= DNS) wurden in Salzlösungen durch Messung von Lichtstreuung, Viskosität und Sedimentationskoeffizienten nach Erwärmung auf höhere Temperaturen untersucht. Wurden solche eine Stunde lang aufrechterhalten, so waren bei zwei Proben oberhalb 89°, bei den übrigen bereits bei tieferen Temperaturen Änderungen in den Meßwerten zu beobachten. Von dieser kritischen Temperatur an bis hinauf zu 100° fällt die Viskosität auf etwa 1/12, der mittlere Abstand der Kettenenden sinkt auf ungefähr 1/15, während das Molekulargewicht nach den Aussagen der Lichtstreuungsmessungen unverändert bleibt. Die Verteilung der Sedimentationskonstanten wird breiter, jedoch erfährt ihr Mittelwert keine wesentliche Änderung. Typische Denaturierungsmittel bewirken zwar eine Verschiebung des Temperaturbereiches, innerhalb dessen diese Änderungen zu beobachten sind, um etwa 10° bis 20° nach niedrigeren Werten, sind jedoch bei Raumtemperatur wirkungslos. Offensichtlich haben die bei erhöhter Temperatur einsetzenden Effekte ihre Ursache in einem Verschwinden der Wasserstoffbrückenstruktur innerhalb der DNS-Molekeln, und man bezeichnet diesen Zerfall der gut durchorganisierten nativen Struktur als „Denaturierung". Bei einer gegebenen höheren Temperatur erreicht die Viskosität schnell einen Gleichgewichtswert, aber es läßt sich nicht entscheiden, ob dieser einen wahren Gleichgewichtszustand zwischen nativen und denaturierten Bezirken der DNS anzeigt oder eine Verteilung der Denaturierungstemperatur auf verschiedene Bezirke. Es wird gezeigt, daß sich der völlig denaturierte Zustand ohne Abbau der Ketten erreichen läßt, und man vermutet, daß die Polynukleotidstränge in diesem Zustande durch restliche oder neu gebildete Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Duggan, E. L., V. L. Stevens u. *B. W. Grunbaum* (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of California Med. School, Berkeley, Cal., USA). **Deformation von Desoxyribonuklease. I. Untersuchungen des Einflusses von Temperatur, Ionenstärke und p_H-Wert auf die DNS-Struktur mittels Titration und optischer Absorption.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4859–4863, 1957.)

Verschiedene Präparate von Desoxyribonukleinsäure (= DNS), bei deren Isolation in sämtlichen Schritten eine Ionenstärke von wenigstens 0,1 aufrechterhalten wurden, zeigten verschiedene Titrationskurven im p_H-Bereich von 8 bis 2 in aus lyophilisierter DNS hergestellten Lösungen. Weiter ergab sich ein Titerverhältnis 13 : 1 (p_H 4 bis 8), je nachdem die DNS in 1-m-KCl oder in Wasser aufgelöst war. In letzterem Falle aber bewirkte der Zusatz von trockenem KCl bei der gleichen Molarität keine Reduktion des Titers auf den für „salzgeschützte DNS" charakteristischen Wert. Letztere ergibt minimalen Titer und minimale Absorption. Der Übergang von der salzgeschützten zu deformierter DNS ist notwendigerweise irreversibel. Während der Deformierung treten keine endständigen Phosphatgruppen auf; die Zahl der letzteren wurde zu weniger als 3 pro 100 P ermittelt. Der kritische Bereich für einen deutlichen Einfluß von Titeränderung auf die Absorption liegt zwischen p_H = 3,5 und p_H = 3,0. Bei p_H = 2,5 tritt eine merkliche Deformierung der DNS ein, wie auch bereits von anderen Autoren festgestellt werden konnte. Da die Absorption der „salzgeschützten" DNS niedriger liegt als die der wäßrigen DNS-Proben, beträgt das Absorptionsinkrement etwa 45%. Die titrimetrischen Daten werden im Lichte des *Watson-Crick*-Modelles der DNS diskutiert, wobei besonderes Gewicht auf die „freien" Aminogruppen gelegt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schmid, K. (Robert W. Lovett Memorial Labs., for the Study of Crippling Diseases, Massachusetts General Hosp. and Dept. of Med., Harvard Medical School, Boston, Mass., USA). **Charakterisierung eines „elektrophoretisch homogenen" Serumalbumins des menschlichen Serums.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4679–4682, 1957.)

Aus *Cohns* Fraktion VI des menschlichen Serums konnte man jetzt eine bisher unbekannte Form des Serumalbumins isolieren. Die Kristallisation dieses Proteins gelang, auch konnte man es bereits teilweise charakterisieren. Bemerkenswert ist, daß diese Serumkomponente bei p_H = 4,0 sich als elektrophoretisch-homogen erweist. Letztere Eigenschaft geht allerdings nach Cysteinbehandlung oder Deionisierung mittels eines Ionenaustauschers verloren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Phelps, R. A. u. *J. R. Cann* (Dept. of Biophys., Florence R. Sabins Labs., Univ. of Colorado Med. Center, Denver, Col., USA). **Einfluß der Bindung von Ionen und anderen kleinen Molekeln auf die Proteinstruktur. III. Einfluß der Aminosäuren auf die Isomerisation der Proteine.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4677–4679, 1957.)

Der Einfluß von Aminosäuren auf die bei elektrophoretischen Analysen feststellbare Zusammensetzung von Ovalbumin und Serumalbumin in Azetatpuffer enthaltenden Medien wird durch die Konkurrenz des inhibierenden Effekts der Essigsäure auf die postulierte Isomerisierung dieser Proteine gedeutet. Demnach scheint der aktive Zustand der Aminosäure nicht durch das Zwitterion gegeben zu sein, sondern vielmehr durch die saure Form; weiter dürften sterische Faktoren sich maßgebend auf dieses Verhalten auswirken.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cann, J. R. u. *R. A. Phelps* (Dept. of Biophys. Florence R. Sabin Labs., Univ. of Colorado, Med. Center Denver, Col., USA). **Der Einfluß der Bindung von Ionen und anderer kleiner Molekeln auf die Protein-Struktur. II. Isomerisation von Ovalbumin, γ-Globulin und Serumalbumin in sauren Medien.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4672–4677, 1957.)

Elektrophoretische Untersuchungen zeigen, daß Ovalbumin, γ-Globulin und Serumalbumin sich im

sauren Medium in eine Reihe von Komponenten auftrennen lassen. Die Zusammensetzung der Gemische aus den elektrophoretischen Komponenten dieser Proteine ist im Gleichgewichtszustand durch die Zusammensetzung des Verteilungsmediums bedingt, besonders durch die Konzentration der nicht-ionisierten Carboxylsäuren, jedoch nicht von deren Anionen. Ein Reaktionsschema wird wiedergegeben, das manchen Gesichtspunkten hinsichtlich des elektrophoretischen Verhaltens dieser drei Proteine Rechnung trägt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brenner, S. (Med. Res. Council Unit. for the Study of the Molecular Structure of Biological Systems, Cavendish Lab., Cambridge, England). **Über die Unmöglichkeit von alles-erfassenden Triplet-Codes bei der Aufklärung der Übertragung von Nukleinsäure zu Proteinen.** (Proc. Natl. Acad. Sci., USA **43**, 687–694, 1957.)

Als „Code-Problem" bezeichnet man gewöhnlich die Bestimmung der Reihenfolge der Aminosäuren bei der Synthese einer Proteinpolypeptidkette, die man auf die Anordnung der Nukleotide in Ribo- oder Desoxyribonukleinsäure zurückführt. Da in diesen beiden Nukleinsäuren nur vier verschiedene Nukleotide für die Regulierung von 20 verschiedenen Aminosäuren zur Verfügung stehen, gingen die meisten bisher aufgestellten Codes von der Voraussetzung aus, daß jede Aminosäure durch einen Satz von 3 Nukleotiden bestimmt sei. Solche „Triplet-Codes" liefern jedoch einen Überschuß an Information, da 64 verschiedene Triplets für 20 Aminosäuren vorliegen. Hier wird nun an Hand bekannter Sequenzen auf einfache Weise bewiesen, daß es unmöglich ist, diese durch „überlappende Triplets" zu bestimmen. Es wird dabei gezeigt, daß 64 Triplets nicht genügen, die bekannten Sequenzen festzulegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Evans, W. J. (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Physikalisch-chemische Untersuchung von Erdnußprotein in Lösung.** (Arch. Biochem. Biophys. **72**, 226–233, 1957.)

Sedimentationsbestimmungen und eine Reihe weiterer physikalisch-chemischer Untersuchungen wurden an Erdnußprotein in wäßrigen Harnstofflösungen durchgeführt. In 1- bis 3-molarer Harnstofflösung wurden drei sedimentierende Fraktionen beobachtet, im Konzentrationsbereich 4- bis 6-molar zwei; in 7-molarer Lösung trat nur eine Fraktion auf. Es ergab sich ein Molekulargewicht von 21000 in den konzentriertesten Lösungen (7-molar). Es ist möglich, daß die Fraktionen nur Grundeinheiten des Erdnußproteins darstellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cochran, G. W., J. L. Chidester u. *D. L. Stocks* (Dept. of Botany and Plant Pathology, Utah State Univ., Logan, Utah, USA). **Chromatographie von Tabakmosaikvirus an einem Zellulosekationenaustauscher als Adsorbens.** (Nature **180**, 1281–1282, 1957.)

Pulver von Carboxymethylzellulose wurde zur Extraktion von mit Tabakmosaikvirus infizierten Pflanzen verwendet. Hierbei lassen sich p_H-Wert, Leitfähigkeit, optische Dichte und Infektivität in den einzelnen eluierten Fraktionen in besonders einfacher Weise bestimmen. Einzelheiten werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wiberg, J. S. u. *W. F. Neuman* (Div. of Pharmacology, Dept. of Radiation Biology, School of Med. and Dentistry Univ. of Rochester, Rochester, N.Y., USA). **Die Bindung zweiwertiger Metalle durch Desoxyribonukleinsäure und Ribonukleinsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. **72**, 66–83, 1957.)

Durch Gleichgewichtsdialyse und Kationenaustausch wurden die Dissoziationskonstanten von Komplexen zwischen Desoxyribonukleinsäure (DNS) und Ribonukleinsäure (RS) mit zweiwertigen Metallen bestimmt. Die Natur der die Bindung bewirkenden Strukturbezirke wird diskutiert. Es kann gezeigt werden, daß Dialysierbarkeit und UV-Absorptionsvermögen von DNS und RS mit Art und Konzentration des mitgelösten Salzes variieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Glazer, A. N., H. A. McVenzie u. *R. G. Wake* (C.S.J.R.O. Div. of Food Preservation, Phys.-Chem. Unit and the Biochem. Dept., Univ. of Sidney, Sidney, Australien). **Freiwerden der Hydroxylgruppen des Tyrosins in Harnstofflösungen von Rinderserumalbumin und Ovalbumin.** (Nature **180**, 1286–1287, 1957.)

Zur Aufklärung der Bedeutung der wasserstoffgebundenen Hydroxylgruppen des Tyrosins für die Stabilität der Struktur der nativen Proteinmolekel wurde das Freiwerden der Hydroxylgruppen dieses Aminosäurerestes durch Verfolgung der Zeitabhängigkeit der Änderungen in den UV-Absorptionsspektren von Rinderserumalbumin und Ovalbumin bei den verschiedensten p_H-Werten untersucht, sowohl bei Gegenwart als auch Abwesenheit von Harnstoff in der Lösung. Die experimentellen Ergebnisse werden ohne weitere Diskussion vorgelegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tsuda, Y. (Res. Dept. of the Toyo Rayon Co., Ltd., Otsu, Shiga, Kapan). **Untersuchung des Phasenüberganges bei der Mercerisation der Zellulose.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 589–593, 1957.)

Die Konzentrationsabhängigkeit des Phasenüberganges durch die Einwirkung von NaOH bei der Mercerisation von Zellulose wurde für Hadern-, sowie für Holzbrei (Sulfit- und Sulfatbrei) bei 20° und 45° verfolgt. Dabei ergab sich eine größere Widerstandsfähigkeit der Zellulose aus den Hadern als der aus dem Holz gegenüber der Mercerisation, jedoch verhielten sich Sulfat- und Sulfitbrei gleich. Es wird vermutet, daß die Auswertung der Röntgendiagramme sehr leicht zu einer falschen Deutung des Bereiches, in dem der Phasenübergang stattfindet, führen kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gillespie, J. M. u. *P. H. Springell* (Biochem. Unit., Wool Text. Res. Lab., C.S.I.R.O., Melbourne, Australien). **Bindung von Zink durch S-Carboxymethylkeratin 2 aus Wolle.** (Australian J. Chem. **10**, 344–351, 1957.)

Die Bindung von Zink aus Zinkazetatlösung durch das S-Carboxymethylderivat von Keratin 2, eines aus reduzierter Wolle extrahierten löslichen Proteins, wurde durch Gleichgewichtsdialyse im p_H-Bereich zwischen 5,5 und 8,0 unter Verwendung von radioaktivem ^{65}Zn zur Bestimmung der Zn-Konzentration untersucht. Die Bindung des Metalles nimmt mit steigendem p_H-Wert im p_H-Bereich zwischen 5,5 und 7,5 zu. Das Ausmaß der Bindung ist ebenfalls eine Funktion der Konzentration an freiem Zink, jedoch bleibt sie durch Änderung der Ionenstärken zwischen 0,15 und 1,0

unbeeinflußt. Die Unterschiede in der Löslichkeit zwischen den Zinkkomplexen der zwei Proteinkomponenten von Keratin 2 sind wahrscheinlich nicht durch Differenzen in den Mengen an gebundenem Zink bedingt. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist die Zinkbindung reversibel, sowohl bei p_H = 6,0, wie auch p_H = 7,5, und ihre Auflösung wird durch Behandlung mit Chelatbildnern beschleunigt. Im p_H-Bereich zwischen 6,0 und 7,5 wird durch dieses Protein mehr Zink aufgenommen, als man der Histidinbildung allein zuschreiben könnte, falls man ein Verhältnis von 1 : 1 zwischen Zink und Histidin voraussetzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klotz, I. M. u. *R. E. Heiney* (Dept. of Chem., Northwestern Univ., Evanston, Ill., USA). **Änderungen in der Topographie der Proteine als Folge von Sauerstoffanreicherung.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA **43**, 717–720, 1957.)

Bei der Bindung von Sauerstoff durch Hämoglobin treten Konfigurationsänderungen auf, wie durch Verfolgung der Verlaufs der optischen Drehung während der Reaktion an Modellsystemen gezeigt werden konnte. Die Natur dieser Einflüsse ist jedoch noch unklar. Ein wiedergegebener Erklärungsversuch führt den Effekt auf Modifikationen im „gefrorenen Wasser" des Hydratationsgitters des Proteins während der Sauerstoffaufnahme zurück. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sterlin, C. (Dept. of Food Technol., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Struktur orientierter Gele von Calcium-Polyurethanen.** (Biochim. Biophys. Acta **26**, 186–197, 1957.)

Orientierte Gele von Ca-Alginat und Ca-Pektat erhielt man durch die Diffusion von Ca-Ionen in ein strömendes Sol des betreffenden Polyuronates. Diese zeigten eine mehr oder weniger ausgeprägte Orientierung nach einer Ebene und einer Achse, wie sich aus den Röntgendiagrammen in den Richtungen der drei Hauptachsen ergibt. Kristallbildung wurde durch Einfrieren, Ansäuern oder Neubehandlung mit Ca nach der Säureeinwirkung gefördert. In sämtlichen Gelen zeigte die Doppelbrechung das für Stäbchengestalt charakteristische Verhalten für jene der drei orthogonalen Achsen, wobei sich für das Pektat negatives und für das Alginat positives Vorzeichen ergab. Unter dem Mikroskop erkannte man laminare Struktur im frischen Gel, während nach dem Einfrieren Aggregate zu beobachten waren. Die Wasserabgabe durch das Gel erfolgte leicht, Neuadsorption dagegen nur schwer. Bei beiden Polyuronatgelen vermutet man das Vorliegen starker Polyuronat-Polyuronat-Bindungen in radialer Richtung. Solche können leicht die schwächeren Polyuronat-Wasser-Bindungen verdrängen. Die Unterschiede zwischen Alginat und Pektat in der Doppelbrechung werden diskutiert und eine neues Strukturmodell vorgeschlagen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davidson, N. u. *R. Gold* (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Die kernmagnetische Relaxationszeit von Wasserprotonen in Ferrihämoglobinlösungen.** (Biochim. Biophys. Acta **26**, 370–373, 1957.)

Ferrihämoglobinmolekel reduzieren in Lösung die kernmagnetische Relaxationszeit der Protonen des Wassers. Durch einen Vergleich dieses Effektes mit den viel stärkeren, die durch $[Fe(OH)_6]^{3+}$, Fe III-äthylendiamintetraazetat oder Ferrihämchlorid (auf Pyridinprotonen) hervorgerufen werden, sowie den kleineren Effekten, die auf Kohlenmonoxydferrihämoglobin und Ferrihämoglobincyanid zurückgehen, erscheint der Schluß berechtigt, daß sich die Eisenatome des Hämoglobins etwa 5–10 Å unterhalb der Proteinoberfläche befinden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Zittle, C. A., E. S. Della Monica, R. K. Rudd u. *J. H. Custer* (Eastern Regional Res. Lab. Philadelphia, Pa., USA). **Die Bindung von Calcium-Ionen durch β-Lactoglobulin vor und nach der Aggregation durch Erhitzen mit Calcium-Ionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4661–4666, 1957.)

Bei Erwärmung von β-Lactoglobulin in Gegenwart von Ca-Ionen tritt Aggregation ein, jedoch wird dadurch im p_H-Bereich zwischen 6,2 und 7,5 die Menge des gebundenen Calciums nicht beeinflußt. Anscheinend ist die Aggregation in den erhitzten Ca-haltigen Lösungen durch die Gesamtladung des Proteins beeinflußt und analog zum Falle der isoelektrischen Aggregation. Somit läßt sich die isoelektrische Fällung in erhitzten β-Lactoglobulinlösungen sowohl durch Erniedrigung des p_H-Wertes auf den isoelektrischen Punkt, wie auch durch Ca-Zusatz bei konstantem p_H-Wert im alkalischen Bereich ermöglichen. Ferner steht das Calcium im aggregierten erhitzten β-Lactoglobulin, trotzdem es in diesem Zustande physikalisch weniger empfindlich ist, im Gleichgewicht mit dem Calcium in Lösung und läßt sich durch entsprechende Verfahren abtrennen. Im p_H-Bereich 6 bis 8 ist die Menge des an β-Lactoglobulin gebundenen Calciums der Gesamtladung des Proteins äquivalent.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cavaliere, L. F. (Sloon-Kettering Div., Cornell Univ. Med. Coll., New York, N.Y., USA). **Paucidisperse Desoxyribonukleinsäure und ihre Anwendung bei der Untersuchung genetischer Determinanten.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5319–5320, 1957.)

Nahezu monodisperse, biologisch aktive Desoxyribonukleinsäure (= DNS) läßt sich durch Zerstäuben der Lösungen mittels einer geeigneten Vorrichtung gewinnen. Dabei tritt keine Denaturierung der Präparate ein, d. h. die Wasserstoffbrücken bleiben intakt, doch ist es möglich, daß das niedrige Partikelgewicht durch die Spaltung kovalenter Bindungen bedingt ist. Eine mit biologischen Indikatoren markierte DNS verliert beim Versprühen etwas an Aktivität. Aus diesem Verlust läßt sich die Größe des speziellen genetischen Indikators bei Berücksichtigung der Molekulargewichtsänderung berechnen. Im Gegensatz zu den bei Inaktivierung mit Röntgenstrahlen gewonnenen sind diese Daten wegen der nahezu erreichten Monodispersität des Präparates eindeutig. Weiter läßt sich auch die Größe der spezifischen Determinanten von der der unspezifischen Matrix, in der sie sich befindet, unterscheiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Labouesse, J. (Lab. de Chimie biol., Fac. des Sci., Paris, Frankreich). **Wärme- und Oberflächendenaturierung von Carboxypeptidase A der Pankreas. Einfluß von Tween 80.** (Biochim. et Biophys. Acta **26**, 52–60, 1957.)

Die Wärmedenaturierung von Carboxypeptidase A verläuft im Temperaturbereich von 45° bis 55° nach der Reaktion erster Ordnung: $k_{50°} = 1{,}52 \cdot 10^{-3}$ sec^{-1} Aktivierungsenergie:

E = 49,600 kcal/Mol, $\Delta H_{50°}$ = 49,000 kcal/Mol, $\Delta F_{50°}$ = 23100 kcal/Mol, $\Delta S_{50°}$ = 81 cal/Mol. grad. Bei Gegenwart von *Tween80*, eines Polyoxyalkylenderivates eines Monooleinatesters des Sorbitans, das grenzflächenaktiv und nicht-ionogen ist, werden diese Werte kaum beeinflußt.

In verdünnten Lösungen (1 μg/cm³) macht sich die Oberflächeninaktivierung stark bemerkbar. Bei 20° ist diese sehr empfindlich, besonders gegenüber der Form des Behälters der Lösungen, und wird bereits durch einfache Verdünnung ausgelöst. Diese Art von Inaktivierung wird durch *Tween 80* wesentlich verzögert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Barbu, E. u. *M. Joly*, Paris. **Verhalten von Partikeln der Desoxyribonukleinsäure in Lösung. II. Konzentrationseinfluß auf DNS.** (J. Chim. Phys. **54**, 700–709, 1957.)

Die verschiedenen Variationsmöglichkeiten der charakteristischen Parameter von Teilchen der Desoxyribonukleinsäure (= DNS) in Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration werden aus Messungen von Strömungsdoppelbrechung und Viskosität abgeleitet. Im besonderen werden Länge, Polydispersitätsgrad und Anisotropie der hydrodynamisch nicht deformierbaren Ellipsoide, die den Teilchen vom Gesichtspunkte ihrer Orientierung in strömender Lösung aus entsprechen, weiter die Trägheitsradien der starren Kugeln, die aus den Viskositätszahlen zu erwarten sind, berechnet. Auch die Berechnung der Beiträge der Rotation und der Translation zur Wechselwirkungsenergie zwischen den gelösten Teilchen wird durchgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraser, R. D. B., T. P. MacRae u. *D. H. Simmonds* (Biochem. Unit., Wool Textile Res. Labs., C.S.J.R.O., Melbourne, Australien). **Modelle der α-Keratinstruktur.** (Biochim. Biophys. Acta **25**, 654 655, 1957.)

Die Stachelspitzen des nordamerikanischen Stachelschweines sind geeignete Untersuchungsobjekte mit kristallinen α-Keratinstrukturen. Durch Ionenaustauscherchromatographie wurde ihre Aminosäurezusammensetzung ermittelt, ferner die Dichte zu 1,317 nach der Schwebemethode bestimmt. Für trockenes Keratin kann demnach ein durchschnittliches Volumen von 140 A³ pro Aminosäurenrest angenommen werden. Dieser Wert verträgt sich auch mit den Strukturmodellen von *Pauling* und *Corey*. Die möglichen Folgerungen aus diesem Ergebnis werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hart, R. G. (Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal. USA). **Die Verteilung der Purin- und Pyrimidinbasen in der Nukleinsäure des Tabakmosaikvirus.** (Proc. Natl. Acad. Sci. USA **43**, 457–463, 1957.)

Die bei der enzymatischen Spaltung der Nukleinsäure des Tabakmosaikvirus auftretenden Reste werden mit denen durch die analoge Prozedur an einer hypothetischen Nukleinsäure erhaltenen verglichen, in der die gleichen Anteile zwischen den Purin- und Pyridinresten in einer langen Kette in beliebiger Anordnung vorliegen. Es ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung, wenn man bei der Digestion der Nukleinsäure eine langsame Nebenreaktion voraussetzt, sowie, daß die Spaltungsprodukte, die vier oder mehr Nukleotidreste enthalten, durch Trichloressigsäure gefällt werden. Die experimentellen Daten werden ebenso dazu verwendet, um einige Hypothesen über die Natur der langsamen Nebenreaktionen bei der enzymatischen Spaltung zu testen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ginjaar, L. u. *D. M. Brouwer* (Chem. Lab. of the Natl. Def. Res. Council TNO, Rijswijk. Lab. for Organ Chem. of the Univ., Leiden, Niederlande). **Die Reaktion von Diisopropyl-Fluorphosphat mit dem aktiven Bezirk von Chymotrypsin.** (Konink. Nederl. Akad. Wetenschap. Proc. **60**, 329–335, 1957.)

Während der Reaktion von Chymotrypsin mit Diisopropylfluorophosphat bei den p_H-Werten 6,40 und 6,50 wird ein Proton frei. Dies bedeutet, daß das erste Produkt der Phosphorylierung keine Phosphoryl-Imidozolgruppe enthält. Der Reaktionsmechanismus wird unter besonderer Berücksichtigung der stereochemischen Gesichtspunkte bei den Inhibitoren der Organophosphor-Enzyme diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Gutter, F. J., E. A. Peterson u. *H. A. Sober* (Lab. of Biochem., Natl. Cancer Inst., Natl. Insts. of Health, U. S. Public Health Service, Dept. of Health, Educ., and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Sedimentationsverhalten von Rinderserumalbumin als Funktion von Harnstoffkonzentration und p_H-Wert.** (Arch. Biochem. Biophys. **72**, 194–204, 1957.)

Wurde Rinderserumalbumin (RSA) bei $p_H = 4{,}5$ mit 3–5-m Harnstofflösungen behandelt, so waren in der Ultrazentrifuge 3 Komponenten festzustellen, dagegen nur eine, wenn die Harnstoffkonzentrationen unterhalb von 3-m oder oberhalb 6-m lagen. Die Sedimentationskonstanten S_{20} betrugen bei der Harnstoffmolarität 4 im p_H-Bereich von 3,4 bis 5,3 etwa 4, 6 und 10 *Svedberg*-Einheiten. Nur bei p_H-Werten oberhalb 5,5 fand man eine Komponente mit normaler Sedimentationskonstante von etwa 4. Bei Harnstoffkonzentrationen größer als 4-m, besonders zwischen den Molaritäten 4 und 5, war ein beträchtlicher Anstieg der Viskositätszahl zu beobachten. Die Reduktion der Sedimentationskonstanten bei höheren p_H-Werten läßt sich durch die Annahme einer beträchtlichen Quellung im Albuminmolekül deuten. Mögliche Mechanismen für die Aggregation von RSA in Harnstofflösungen, die sich mit der Ultrazentrifuge beobachten lassen, werden diskutiert, ebenso die Bedingungen, unter denen eine teilweise oder vollständige Umkehr der Reaktion eintreten kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kärkelä, A. u. *E. Kulonen* (Dept. of Med. Chem., Univ. of Turku, Finnland). **Struktur des Elastins. 1. Analyse einiger saurer Peptide.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1434–1435, 1957.)

Die Zusammensetzungen der Peptide, die bei der partiellen Fraktionierung von Elastin bei $p_H = 3{,}42$ auftreten, stützen nicht die von *Burton* und Mitarb. (Nature **176**, 966, 1955) vertretene Auffassung, daß die Umwandlung von Collagen in Elastin ohne Abbau zu den Aminosäuren erfolge.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schilling, K. (Biol. Inst. of the Carlsberg Foundation, København, Dänemark). **Elektrophorese von Proteinen in Gegenwart störender Ionen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1103–1110, 1957.)

Elektrophoretisch wurde die Wechselwirkung der Serumproteine von Mensch, Rind und Pferd mit verschiedenen proteinfällenden Ionen un-

tersucht. Da diese Reaktionen reversibel sind, enthielt der verwendete Puffer stets die störenden Ionen in der Gleichgewichtskonzentration. Es konnten verschiedene Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Grad der Störung und dem Fällungsvermögen der verschiedenen Ionen ermittelt werden. In Azetatpuffer von p_H 6, $\mu = 0{,}1$, trat bei allen drei Proteinen eine Auftrennung in zwei Komponenten ein. Die Diagramme für die Gesamtseren erfuhren bei Gegenwart der verschiedenen störenden Ionen gewisse Verschiebungen. Bei Zusatz solcher Ionen erreichte man Trennungen, die in normalen Puffern nicht zu beobachten waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schlichtkrull, J. (Novo Terapeutisk Lab., København, Dänemark). **Insulin-Kristalle. VII. Das Wachsen von Insulin-Kristallen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1248–1256, 1957.)

Schweineinsulin wurde aus einer klaren Lösung kristallisiert, die Natriumcitrat und Aceton enthielt, und dabei die Konzentrationsabnahme des Enzyms während des Prozesses verfolgt. Die schließlich sich einstellende Größenverteilung der Kristalle war ähnlich derjenigen, wie sie bereits früher für die Kristallisation von Rinderinsulin aus einer Salzsuspension von amorphem Insulin festgestellt wurde. Kristallisationsgeschwindigkeit, wie auch die Absetzgeschwindigkeit des Insulins auf den Kristallflächen wurden bestimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kronman, M. J. u. *J. F. Foster* (Dept. of Chem. Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Verhalten von Sedimentation und optischer Drehung von Rinderserumalbumin bei niedrigem p_H-Wert in Gegenwart verschiedener Anionen. Einfluß der Ladung auf die Expansion der Molekeln.** (Arch. Biochem. Biophys. **72**, 205–218, 1957.)

Mit dem Ziele einer Aufklärung der Rolle, die die Ladung der Molekel bei der Expansion von Plasma-Albumin bei geringem p_H-Wert spielt, wurden Bestimmungen von Sedimentation und optischer Drehung in Gegenwart solcher Anionen ausgeführt, die hinsichtlich ihres Bindungsbestrebens mit Rinderserumalbumin untereinander stark variieren. So war es möglich, die Ladung des Proteinmoleküls unabhängig vom Ausmaße der Protonenbindung zu verändern. In erster Näherung ergab sich die Größe der Expansion als Funktion der Ladung, die das Protein trägt, und zwar nach beiden Meßmethoden. Quantitativ gesehen verlaufen jedoch spezifische Drehung und Molekelgröße nicht immer parallel miteinander, auch werden sie nicht in gleicher Weise durch Änderungen der Ionenstärke beeinflußt. Variationen in der spezifischen Drehung lassen sich dem partiellen Zerfall der Sekundärstruktur (wahrscheinlich der Helix) als Folge einer elektrostatischen Abstoßung innerhalb der Kette deuten, während man die Abstoßung zwischen den Ketten (Änderungen in der Tertiärstruktur) zum erheblichen Teil für die festgestellten Änderungen in Viskosität und Sedimentationskonstanten verantwortlich macht. Die Umwandlung des nativen Albuminmoleküls in eine „expandierbare Form" scheint nach dem Ergebnis der Untersuchungen stets mit einer ziemlichen Zunahme des Molekelradius bei Anwesenheit von Chloridionen begleitet zu sein. Andererseits kann diese Isomerisation in Gegenwart von Thiocyanationen verlaufen, ohne daß dabei der Radius ansteigt. Die Bildung der „expandierbaren Form" geht ohne deutliche Änderung der optischen Drehung vor sich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Briggs, D. R. u. *W. J. Wolf* (Dept. of Agricult. Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Untersuchungen über die in der Kälte unlösliche Fraktion der mit Wasser extrahierbaren Proteine der Sojabohne. I. Polymerisation der 11 S-Komponente durch Reaktionen der Sulfhydrylgruppen zur Bildung von Disulfidbindungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **72**, 127–144, 1957.)

Untersuchungen an der in der Kälte unlöslichen Fraktion der Proteine der Sojabohne zeigen, daß diese in der Hauptsache aus einem Globulin mit einer Sedimentationskonstanten $S_{20,w} = 11$ S besteht. Dieses 11S-Protein ist zur Bildung von Polymeren in der Lage, wie Dimeren, Trimeren, Tetrameren usw., die durch S-S-Bindungen miteinander verknüpft sind. die wahrscheinlich durch Oxydation der an der Oberfläche des 11 S-Moleküls vorliegenden Sulfhydrylgruppen gebildet werden. Die Depolymerisation läßt sich durch Äthylmercaptan und eine Reihe anderer Reagenzien erreichen, die zur Spaltung von Disulfidbindungen in der Lage sind; weiter läßt sich die Polymerisation durch Behandlung des 11 S-Proteins mit SH-Blokkern verhindern. Die Möglichkeit zur Disulfidpolymerisation in anderen Samenglobulinen wird diskutiert.

Ühlein (Frankfurt a. M.)

Glegg, R. E. u. *Z. I. Kertesz* (New York State Agricult. Exp. Station, Cornell Univ., Geneva, N.Y., USA). **Einfluß von Gamma-Strahlung auf Zellulose.** (J. Polymer Sci. **26**, 289–297, 1957.)

Baumwolle und Holzzellulose wurden mit Dosen zwischen $60 \cdot 10^3$ *r* und $2{,}300 \cdot 10^3$ *r* bestrahlt. Der Umfang des Abbaues ließ sich durch Verfolgung der Viskositätszahlen in Kupferäthylendiaminlösung ermitteln. Die Gegenwart von Wasser zeigte sich dabei ohne Einfluß auf die Strahlenwirkung, somit war auch der Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Zellulosepräparate gleichgültig. Bei Feuchtigkeitsgehalten unter 0,32% wurde eine Nachwirkung beobachtet, bei welcher die Viskositätswerte in Lösungen der bestrahlten Proben progressiv bis zu 30 Tagen Aufbewahrung abnahmen. Die Dauer der Wirkung war dabei unabhängig von der angewandten Dosis. Der Strahlenschwellenwert für isolierte Zellulosen wurde zwischen 28,4 und $81{,}2 \cdot 10^3 r$ ermittelt. Zellulose wird bei der Einwirkung von Gammastrahlung bei solchen Dosen abgebaut, die gleich sind denen (oder gar noch darunter liegen), die man zum „Erweichen" von pflanzlichen Produkten, wie Äpfeln, Karotten und Rüben benötigt. Man nimmt deshalb an, daß der Abbau dieses Bestandteiles der pflanzlichen Zellwand eine wesentliche Ursache für das durch Bestrahlung induzierte Erweichen von Pflanzenstoffen ist

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dulmage, W. J. (Res. Labs., Eastman Kodak Co., Rochester 4, N.Y., USA). **Molekel- und Kristallstruktur von Zellulosetriazetat.** (J. Polymer Sci. **26**, 277–288, 1957.)

Zellulosetriazetat wurde röntgenographisch untersucht. Auf den Diagrammen von besonders hergestellten schmalen Filmen aus hochkristallinem Triazetat von guter Faserorientierung fand man eine Reihe neuer Reflexe, die nunmehr die Ermittlung der Einheitszelle erlaubten. Demnach besitzt Zellulosetriazetat II vier Cellobioseazetateinheiten in einer pseudo-orthorhombischen Zelle mit $a = 24{,}5$,

$b = 11{,}56$ und $c = 10{,}43$ Å. Paare dieser Einheiten stehen durch zweifache Schraubenachsen in der c- oder Faserachsenrichtung miteinander in Verbindung. Es scheint so, daß die paarige Anordnung durch ein Anpassen der natürlichen Zickzackform des Zellulosegerüstes bestimmt ist, die hier durch die Gegenwart der sekundären Azetylgruppe erhöht wird. Die Glukoseeinheiten eines solchen Paares liegen parallel und sind etwa 45° zur a-Achse geneigt. Ein Kettenpaar in Nachbarstellung zeigt in entgegengesetzte Richtung, und die mittlere Ebene der Cellobioseeinheiten zweier solcher Paare stehen senkrecht aufeinander. Um diese Art der Packung zu ermöglichen, muß die Hälfte der primären Azetylgruppen scharf aus der mittleren Ebene der zugehörigen Glukoseeinheiten herausgedreht sein. Ein zweites statistisches Modell wird ebenfalls diskutiert; es ist dem behandelten ähnlich. Offenbar bestehen keine starken Wechselwirkungen zwischen den Ketten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klostergaard, H. u. *R. A. Pasternak* (Kerkhoff Lab. of Biology und Gates and Crellin Lab. of Chemistry of the Calif. Inst. of Technol.). **Untersuchung von Milchproteinen mit Elektrophorese und Ultrazentrifuge. I. β_1- und β_2-Lactoglobulin.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 5671–5674, 1957.)

β_1- und β_2-Lactoglobulin wurde aus „individueller" Kuhmilch isoliert. Die Eigenschaften dieser beiden Proteine wurden elektrophoretisch und mit Hilfe der Ultrazentrifuge untersucht. Die Elektrophorese ergibt, daß bei p_H 4,8 beide Proteine inhomogen sind. Unter ähnlichen Bedingungen in der Ultrazentrifuge erwies sich nur β_1-Lactoglobulin als inhomogen.

II. α-Lactalbumin. (J. Am. Chem. Soc. **79**, 5674 bis 5676, 1957.)

α-Lactalbumin zeigt verschiedene Heterogenität nach Zonenelektrophorese bei p_H-Werten außerhalb des isoelektrischen Bereichs. Das Ausmaß der Heterogenität hängt auch von der Proteinkonzentration und den Pufferionen ab. In der Ultrazentrifuge erweist sich α-Lactalbumin als homogen bei Zimmertemperatur und bei 7°. Der isoelektrische Punkt wurde mit pI = 5,1 bestimmt; er liegt außerhalb des p_H-Bereichs minimaler Löslichkeit.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Webster, G. C. (Dept. of Agricultural Biochem., Ohio State Univ., Columbus, Ohio, USA). **Über Ribonucleoproteinfragmente und deren Bedeutung bei der Aminosäurenverwendung.** (Arch. Biochem. Biophys. **70**, 622–624, 1957.)

Ribonucleoproteinpartikel können folgende Reaktionen katalysieren: 1. Aktivierung von Aminosäuren, 2. durch Aminosäuren beschleunigter Austausch von AMP mit ATP, 3. Einbau von Aminosäuren in Proteine und 4. Einbau von Nucleosid-5-Phosphat in RNS. – Der Autor fraktionierte nun die Ribonucleoproteinpartikel in drei Komponenten: A, B und C. Angaben über deren Darstellung entnehme man dem Original. Zur Katalysierung der genannten 3. Reaktion sind alle drei Komponenten zusammen erforderlich. Jede Fraktion für sich allein oder die möglichen Kombinationen zweier Komponenten können die 3. Reaktion nicht katalysieren. Die Komponente A allein hat eine sehr große Aktivität hinsichtlich der genannten 1. Reaktion. Die Fraktionen B und C allein haben keine Aktivität zu den vier genannten Reaktionen. Die Kombination A + B aktiviert die 2. Reaktion.

In der Diskussion kommt der Autor zu dem Schluß, daß der Mechanismus des Aminosäureneinbaus durch Ribonucleoproteinpartikel aus Erbsensämlingen ähnlich dem durch Lebermikrosomen und durch Ascitestumor-Ribonucleoproteinpartikel ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Joslyn, M. A. u. *G. de Luca.* (Dep. of Food Technology, Univ. of Calif., Berkeley, Calif., USA). **Bildung und Eigenschaften von Aluminiumpektinaten.** (J. Coll. Sci. **12**, 108–130, 1957.)

Die Einflüsse des p_H der Konzentration des Aluminiumsalzes und der Pektinsäuren auf die Fällung von Pektinsäuren durch Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid und Kaliumalaun wurden bestimmt und optimale Bedingungen für die Bildung von Aluminiumpektinat ermittelt. Die Wiedergewinnung war maximal, wenn das verglichen mit den beiden anderen Salzen wesentlich wirksamere Aluminiumchlorid und der Pektinextrakt getrennt auf einen p_H-Wert von 3,9–4,0 gebracht und dann verwendet wurden. Änderungen der Viskosität, der Trübung und des p_H während der Fällung wurden in Beziehung gesetzt zu Veränderungen der Eigenschaften des wiedergewonnenen Aluminiumpektinats. Bei der Fällung des Pektins scheinen Ionenaustauscheffekte eine größere Rolle zu spielen als gegenseitige kolloidale Ausflockung.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Kahler, H. u. *J. Shack* (Nat. Cancer Inst., Nat. Inst. of Health, US. Public Health Service, Bethesda 14, Md., USA). **Die Sedimentation von Desoxyribonucleat in $MgCl_2$-Lösungen.** (J. Phys. Chem. **61**, 649–651, 1957.)

Die Sedimentation von DNS in $MgCl_2$-Lösung wurde mit der Sedimentation in KCl-Lösung verglichen. Bei unendlicher Verdünnung sedimentieren beide mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit. Bei endlicher Konzentration ist der Sedimentationskoeffizient in $MgCl_2$ größer als in KCl und die Grenzen sind weniger scharf. Die Viskosität ist in $MgCl_2$ kleiner als in KCl. Zusatz von 0,16 nKCl zu 0,05 m $MgCl_2$ vermindert den Sedimentationskoeffizient bei endlicher Konzentration von DNS. Nach *Tiselius* werden diese Effekte nicht durch die Ladungen verursacht. Sie werden durch wechselseitige kompetitive Verdrängung der Mg^{++}- und K^+-Ionen an der DNS hervorgerufen. Die Effekte sind daher abhängig von der Konzentration der beiden Ionenarten. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Steiner, R. F. u. *A. McAlister* (Naval Med. Res. Inst., Nat. Nav. Med. Center, Bethesda, Md., USA). **Untersuchungen über fluoreszierende Insulinkonjugate.** (J. Coll. Sci. **12**, 80–98, 1957.)

Messungen der Lebensdauer des angeregten Zustandes und des Polarisationsgrades wurden an fluoreszierenden Konjugaten von Insulin mit 1-Dimethylaminonaphthalin-5-sulfonsäure ausgeführt. Die Resultate zeigen, daß verschiedene organische Substanzen in hohen Konzentrationen zu einer rotationskinetischen Einheit (Grenzwert, extrapoliert auf die Proteinkonzentration 0) geringerer Relaxationszeit führen, als sie in Wasser vorliegt. Das Verhältnis der Relaxationszeiten ist grob gleich dem bei einer Dissoziation in halbe Moleküle (MG 12000 MG 6000) in den organischen Lösungsmitteln zu erwartenden Wert.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bettelheim, F. A. u. *D. H. Volman* (Dep. of Food Technology and Dep. of Chem., Univ. of California, Davis, Calif., USA). **Die Sorption von Wasserdampf durch Kalziumpektat.** (J. Polymer Sci. **24**, 485–488, 1957.)

Im Ca-Pektat werden die benachbarten Ketten durch Ionenbindungen zusammengehalten: vgl. nachstehendes Referat. Daher ist die Zunahme der Kettenabstände bei Wasserabsorption wesentlich geringer als bei der sauren und der Natriumsalzform. Die entsprechenden Ergebnisse stehen im Einklang mit den B.E.T.- und *Hailwood-Horrobin*-Theorien. Ferner schließen die Autoren aus den gemessenen Daten, daß die Hypothese der Existenz von „Kalziumbrücken" in Gelen zum mindesten für den festen Zustand gilt. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Bettelheim, F. A. u. *D. H. Volman* (Dep. of Food Technology and Dep. of Chem., Univ. of California, Davis, Calif., USA). **Pektinsubstanzen-Wasser. II. Thermodynamik der Wasserdampf-Sorption.** (J. Polymer Sci. **24**, 445–454, 1957.)

Die differentiellen thermodynamischen Funktionen der Wasserdampfsorption für die verschiedenen Formen von Polygalakturonidketten zeigen, daß sowohl in der sauren als auch in der Natriumsalzform durch das Quellen des Polymeren während der Wasserdampfabsorption polare Gruppen für weitere Absorption freigelegt werden. Das gilt nicht für das hoch veresterte Pektin, weil dort die Carbonylgruppen durch die Methylgruppen abgeschirmt werden und deshalb keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr eingehen können. Die differentiellen Wärme- und Entropiefunktionen liegen in den untersuchten Systemen nahe beieinander. Die stark negativen differentiellen Entropiewerte werden durch den Beitrag des festen Polymeren erklärt, dessen Ordnungsgrad während der Wasserabsorption steigt, wie die Zunahme der Kristallinität zeigt. Die Mechanismen der Wassersorption werden aus den differentiellen thermodynamischen Funktionen abgeleitet. Die Konstanten der B.E.T.- und der *Hailwood-* und *Horrobin*-Theorien von Absorptionsisothermen stimmen mit den vorgeschlagenen Mechanismen überein.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Oster, G. K., G. Oster und *G. Prati* (Dept. of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, USA). **Farbstoff-sensibilisierte Photopolymerisation von Acrylamid.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 595–598, 1957.)

Die Kinetik der Photopolymerisation von Acrylamid durch sichtbares Licht mit Riboflavin als Sensibilisator wird untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist proportional der Intensität des absorbierten Lichtes, dem Quadrat der anfänglichen Monomerkonzentration und der Wurzel aus der Viskosität des Mediums. Die Viskositätsabhängigkeit der Geschwindigkeit wurde in Glyzerin-Wasser-Gemischen bestimmt. Die Molekulargewichte der gebildeten Polymeren liegen in der Größenordnung von 10^7; sie sind unabhängig von der Monomerkonzentration, nehmen aber mit steigender Viskosität und fallender Intensität zu. Für den Reaktionsverlauf wird ein Schema angegeben.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Grigorov, O. N. u. *K. P. Tichomolova* (Leningrader Staats-Univ. A. A. Shdanov). **Untersuchung der Elektroosmose an kapillaren Systemen verschiedener Ladung und Struktur.** (Kolloidnyj. Ž. **19**, Nr. 4, 406–411, 1957.)

In Pulver-Diaphragmen tritt ein elektroosmotischer Flüssigkeitsstrom dann auf, wenn ein bestimmtes Verhältnis zwischen Länge und Querschnitt der Pulversäule vorliegt. Diese Verhältniszahl nimmt zu mit der Teilchengröße im Pulver und verringert sich mit wachsender Oberflächenladung, die durch die Größe des elektrokinetischen Potentials gekennzeichnet ist. Der elektroosmotische Effekt in Polystyrolpulvern mit verschiedener Teilchengröße ist dem Kapillarquerschnitt umgekehrt proportional. Dieses experimentelle Ergebnis steht in Einklang mit der klassischen Theorie. *K. C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

Aggarwal, S. L. u. *O. J. Sweeting* (Central Res. Dept. and Olin Film Division Labs., Olin Mathieson Chem. Corp. New Haven 4, Conn., USA). **Polyäthylen: Herstellung, Struktur und Eigenschaften.** (Chem. Rev. **57**, 665–742, 1957.)

Übersichtsarbeit unter besonderer Berücksichtigung von technischer Darstellung, Kristall- und Molekülstruktur, optischen Eigenschaften, Orientierung in Filmen, Löslichkeit, Fraktionierung, Molekulargewicht, rheologischem Verhalten der Schmelze, Abbau und Anwendung. 550 Literaturangaben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Matsuo, H. (Electrical Communication Lab. Nippon Telegraph and Telephone Public Corp., Musashino-shi, Tokyo, Japan). **Untersuchung der Kristallinität von Polychlortrifluoräthylen durch Infrarot. I. Messung des Grades der Kristallinität.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 593–597, 1957.)

Das Verhältnis zwischen den Anteilen von kristalliner und amorpher Substanz und somit der Kristallinitätsgrad wurden durch Messung des Absorptionsverhältnisses zwischen der der kristallinen Substanz zugeschriebenen Bande bei 440 und der bei der amorphen bei 760 cm^{-1} auftretenden ermittelt. Auf diesem Wege wurde so die Kristallinität als Funktion der Temperatur verfolgt, wobei sich gute Übereinstimmung mit den nach der Methode der spezifischen Wärme ermittelten Werten ergab. Darüber hinaus fand man eine lineare Beziehung zwischen dem Grad der Kristallinität und dem spezifischen Volumen, wobei man durch Extrapolation auf die Werte von 0,4901 und 0,4575 cm^3/g für die reine amorphe, bzw. die reine kristalline Substanz kam. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lundberg, R. D. u. *P. Doty* (Gibbs Lab., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Polypeptide. XVII. Untersuchung der Kinetik der durch primäre Amine ausgelösten Polymerisation von N-Carboxyanhydriden unter besonderer Berücksichtigung der Struktur- und stereochemischen Einflüsse.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3961–3971, 1957.)

Die Kinetik der durch primäre Amine ausgelösten Polymerisationsreaktion des N-Carboxyanhydrides von γ-Benzyl-l-glutaminat wurde eingehend in verschiedenen Medien und unter verschiedenen Bedingungen untersucht, und aus den gewonnenen Ergebnissen werden die Ursachen für die beobachteten breiten Partikelgewichtsverteilungen diskutiert. Die Untersuchung der Polymerisationsgeschwindigkeit von racemischen und (d, l)-Mischungen von N-Carboxyanhydrid zeigt eine deut-

liche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Fall des reinen l-Anhydrides. Dieser Effekt ist stärker, wenn die Kette bereits die Helixstruktur erreicht hat, was zeigt, daß sich hier besonders solche Reste auswirken, die hinter den terminalen liegen. Ist bereits l-Polypeptid in der Lösung in Helix-Konfiguration enthalten, so zeigt die Verfolgung von optischer Drehung und CO_2-Entwicklung, daß bei Weiterpolymerisation mit l, (d, l)- oder d-N-Carboxyanhydriden zunächst eine Fortsetzung des Schraubensinnes der ursprünglichen Helix eintritt. Bei Verwendung des d-Anhydrides erfolgt eine Umkehr des Schraubenganges nach Addition von 4 Resten im (d, l)-Falle noch später, möglicherweise als Ergebnis einer gelegentlichen Addition von 4 d-Resten hintereinander.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mitchell, J. C., A. E. Woodward u. *P. Doty* (Gibbs Lab., Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Polypeptide. XVI. Polydispersität und Konfiguration von niedermolekularen Poly-γ-benzyl-l-glutaminaten.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3955–3960, 1957.)

Durch Titration der Amin- und Carboxylgruppen in bei durch primäre Amine ausgelöster Reaktion entstandenen Präparaten von Poly-γ-benzyl-l-glutaminat erkennt man, daß die Aminogruppen während der gesamten Polymerisationsreaktion nahezu erhalten bleiben, aber während der Isolierung der polymeren Substanz und ihrer Aufbewahrung leicht verschwinden – wahrscheinlich durch Zyklisierung über die Endgruppen unter Austritt von Benzylalkohol –, und weiter, daß jeweils eine Carboxylgruppe auf je 300 Reste trifft, unabhängig vom Molekulargewicht der Probe. Zur Bestimmung der M.G.-Verteilung wurde der Gewichtsdurchschnittswert des M.G. einer Reihe von Proben im Bereiche zwischen M.G. = 1000 und M.G. = 20000 in der Ultrazentrifuge nach dem *Archibald*-Verfahren ermittelt. Die Werte weichen von den aus der Viskositätszahl berechneten deutlich ab. Die Quotienten aus dem Gewichts- und Zahlendurchschnittswert des Polymerisationsgrades sind außerordentlich groß und lassen deshalb offensichtliche Anomalien in der Polymerisation vermuten. Es gelingt auch, auf verschiedenen Wegen die Proben in zwei Fraktionen mit stark unterschiedlicher Teilchengröße aufzutrennen, bei denen auch starke Konfigurationsunterschiede vorliegen (α und β). Man fand 10 als Minimalwert des Polymerisationsgrades, um die Stabilität der α-Helixstruktur in Dioxan- und Dimethylformamidlösung zu ermöglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Idelson, M. u. E. R. Blout (Lab. of Children's Cancer Res. Foundation, Boston 15, Mass., USA). **Polypeptide. XV. Infrarotspektroskopie und die Kinetik der Polypeptidsynthese. Durch primäre Amine eingeleitete Reaktionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3948–3955, 1957.)

Eine infrarotspektroskopische Methode zur Bestimmung der Kinetik in polymerisierenden Systemen wurde entwickelt und auf die durch primäre Amine ausgelöste Polymerisationsreaktion des γ-Benzyl-l-glutaminat-N-carboxyanhydrids angewandt. Dadurch ließ sich zeigen, daß die beiden sukzessiven Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation mit der Bildung des niedermolekularen β_2-Polypeptides bzw. mit der des hochmolekularen α-Polypeptides zusammenhängen. Führt man die Polymerisation in Dioxanlösung aus, so besitzt das β_2-Polypeptid einen Polymerisationsgrad zwischen 3 und 6. Durch die Verwendung von deuteriertem Hexylamin ließ sich nachweisen, daß das β_2-Polypeptid eine Vorstufe des α-Polypeptides darstellt. Daraus ergibt sich, daß die α-Helix-Konfiguration bei Polymerisationsgraden knapp oberhalb 6 aufgebaut wird.

Die Infrarotmethode zur Untersuchung von Reaktionsabläufen bietet den Vorteil gleichzeitiger Meßmöglichkeiten für das Verschwinden der reagierenden monomeren Substanz, wie auch für das Auftreten des Produktes (Polypeptid). Werden verschiedene Produkte mit verschiedenen Infrarotspektren gebildet, sei es neben- oder nacheinander (β_2- oder α-Polypeptide), so kann man aus ihrer Bildung auf die Reaktionsgeschwindigkeiten schließen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bayzer, H. u. *J. Schurz* (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 3. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten.** (Z. phys. Chem., N.F. **13**, 30–39, 1957.)

Auf Grund der Ergebnisse der UV- und UR-spektroskopischen Untersuchungen darf man für die bei der alkalischen Verseifung von Polyacrylnitril auftretenden gelb bis rot gefärbten Zwischenprodukte Amidkonfiguration annehmen. Die neuesten UR-Banden lassen sich eindeutig zuordnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bayzer, H. u. *J. Schurz* (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 4. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Vinyon N und seinen Verseifungsprodukten.** (Z. phys. Chem., N.F. **13**, 223–233, 1957.)

Die Struktur der bei der heterogenen alkalischen Verseifung von Vinyon N auftretenden gelb bis braun gefärbten Zwischenprodukte ist wahrscheinlich durch Amidogruppen bedingt, wie die UV- und UR-Spektren vermuten lassen. Die UR-Spektren werden eingehend diskutiert, wobei die Zuordnung fast sämtlicher Bindungen gelingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Diener, H. u. *A. Münster* (Inst. f. phys. Chem. der Univ. Frankfurt a. M.). **Über die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Nitrozellulose-Azeton.** (Z. phys. Chem., N.F. **13**, 202–222, 1957.)

Beim Molekulargewicht von 150000 steht der osmotisch bestimmte Wert für die Verdünnungsentropie des Systems Nitrozellulose-Azeton bei 15° und 40° in Übereinstimmung mit dem theoretisch vorausgesagten. Bei höheren Molekulargewichten (bestimmt wurde im M.G.-Intervall von 20000 bis 400000) sinkt die Verdünnungsentropie unter diesen Wert, bei niedrigeren steigt sie beträchtlich an. Im Zusammenhang mit den osmotischen Messungen werden Membranfragen und Auswertemethoden eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ueberreiter, K. u. *W. Rabel* (Fritz-Haber-Inst. d. Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem). **Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol. Teil II: System Fluorenperoxyd-Styrol, Dunkelreaktion.** (Z. phys. Chem., N.F. **13**, 95–106, 1957.)

Styrol läßt sich thermisch zwischen 30° und 70° unter Zusatz von Fluorenonperoxyd polymerisie-

ren. Es zeigte sich, daß die Bruttogeschwindigkeit schon bei kleinen Umsätzen stark abnimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ueberreiter, K. u. *G. Sorge* (Fritz Haber-Inst. der Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem). **Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol. Teil III: System Fluorenonperoxyd-Styrol, Photopolymerisation.** (Z. phys. Chem., N.F. **13**, 158–183, 1957.)

Die dilatometrisch gemessenen Geschwindigkeiten für die Polymerisation von Styrol durch sichtbares monochromatisches Licht unter Zusatz von Fluorenon und Fluorenonperoxyd, die viskosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrade und die nach der Methode des rotierenden Sektors erhaltene mittlere Lebensdauer der polymeren Radikale ergeben als wahrscheinlichste Konstanten der Styrolpolymerisation bei 15°:

$$k_a = 40 \pm 20 \text{ kg/Mol} \cdot \text{s}$$

und

$$k_w = (4{,}0 \pm 2{,}0) \cdot 10^7 \text{ kg/Mol} \cdot \text{s}.$$

Weiter wurden die Quantenausbeuten der Brutto- und Startreaktionen bestimmt. Ihre Abhängigkeit von Sensibilisatorkonzentration und Lichtintensität, sowie der Sensibilisierungsmechanismus werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Basu, S. u. *P. R. Chaudhury* (Dep. of Chem. Univ. College of Science & Technology, 92 Upper Circular Road, Calcutta-9, Indien). **Untersuchungen an mechanochemischen Systemen. Teil I.** (J. Coll. Sci. **12**, 19–24, 1957.)

Bei einem Film aus partiell (etwa 33%) hydrolysiertem Polymethylacrylat mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 16,310 konnte reversible mechanochemische Expansion-Kontraktion mit dem Neutralisationsgrad und in Salzlösungen beobachtet werden. In einem isothermen Kreisprozeß leistete der Expansions-Kontraktionsmechanismus bei bestimmten Dimensionen und Konzentrationen einen Arbeitsbetrag von 5268 erg. Dabei wird direkt chemische Ionisierungsenergie in mechanische Arbeit umgewandelt. Auf die Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Muskels wird hingewiesen. Ein Beitrag des osmotischen *Donnan*-Effektes zum Quellen des Gels kann im vorliegenden Fall vernachlässigt werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Garcia-Borras, T. u. *J. v. Cavender* (Monsanto Chemical Comp., Plastics Div., Texas-City, Texas, USA). **Alterung von Hochdruckpolyäthylen.** (J. Polymer Sci. **24**, 138–139, 1957.)

Durch photometrische Messungen wurde die Alterung von Polyäthylen bei Raumtemperatur unter dem Einfluß von O_2 und Wasserdampf verfolgt. Es zeigte sich, daß die Alterung (Vergilbung) im wesentlichen durch den Sauerstoff verursacht wird. Die Farbe des Polyäthylens war weitgehend unabhängig vom Katalysatorrückstand. Ferner wurde festgestellt, daß nach einer bestimmten Anzahl von Tagen die Oxydation des Polyäthylens nachläßt. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Schulz, R. C., H. Cherdron u. *W. Kern* (Org.-chem. Inst. der Univ. Mainz, Mainz). **Die Redox-Polymerisation des Acroleins in wäßrigem Medium.** (Makromol. Chem. **24**, 141–151, 1957.)

Der Einfluß der Temperatur, der Monomeren- und der Initiator-Konzentration auf die Polymerisation wäßriger Acrolein-Lösungen mit Hilfe von *Redox*-Systemen wird untersucht. Die Charakterisierung der Polymerisate erfolgt durch Bestimmung des Aldehydgruppengehaltes und der spezifischen Viskosität in wäßriger Schwefeldioxyd-Lösung. Die beschriebene Polymerisation des Acroleins hat die Merkmale der radikalischen Vinylpolymerisation. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Laker, D. (The Distillers Comp. Ltd., Great Burgh, Epsom, Surrey, England). **Lichtstreuungsmessungen an Polyvinylchlorid-Lösungen in Tetrahydrofuran.** (J. Polymer Sci. **25**, 122–124, 1957.)

Es wird eine Arbeitsmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polyvinylchlorid (Gewichtsmittelwert) durch Lichtstreuungsmessungen in Tetrahydrofuran beschrieben.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Scholtan, W. (Physico-chem. Lab. der Farbenfabr. Bayer AG., Werk Wuppertal-Elberfeld). **Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyrrolidon durch Trübungstitration und Vergleich der verschiedenen Auswertungsmethoden.** (Makromol. Chemie **24**, 104–132, 1957.)

Eine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) aus Trübungsmessungen wird angegeben. Dabei wird die Trübung gemessen, die in wäßrigen PVP-Lösungen mit gleicher PVP-Konzentration durch den Zusatz von Na_2SO_4-Lösungen steigender Konzentration (bis auf 33,4 g/100 ccm Lösung) verursacht wird. Die Abhängigkeit der Trübung dieser Lösungen von den verschiedensten experimentellen Bedingungen wird ermittelt und ihre Fehlergrenze angegeben. Zwischen der Trübung und dem PVP-Gehalt der Lösung besteht bei allen PVP-Fraktionen annähernd Proportionalität. Für die Abhängigkeit der Fällungsmittelkonzentration am Trübungspunkt von der Polymerenkonzentration c gilt auch für das PVP die von *G. V. Schulz* abgeleitete Gleichung:

$$\gamma = a \cdot \log c + \gamma_0 .$$

Für die Abhängigkeit der Größen a und γ vom Molekulargewicht beim PVP werden empirische Beziehungen aufgestellt. Die Umrechnung der Trübungskurve in die Molekulargewichtsverteilungskurve wird außer nach dem Verfahren von *Morey* und *Tamblyn* und von *Claesson* nach einem neuen empirischen Näherungsverfahren an Hand von Nomogrammen vorgenommen. Durch das empirische Näherungsverfahren kann das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von Produkten mit k-Werten von 20–60 auf etwa 5% genau bestimmt werden. Für die integrale Molekulargewichtsverteilung dieser Produkte ergeben sich im Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmisch geteilter Abszisse gerade Linien. Die Gleichung für diese Geraden wird mitgeteilt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Scholtan, W. (Physico-chem. Lab. der Farbenfabr. Bayer AG., Werk Wuppertal-Elberfeld). **Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyrrolidon durch fraktionierte Fällung und experimentelle Prüfung der theoretischen Grundlagen der Fällungsmethode.** (Makromol. Chemie **24**, 83–103, 1957.)

Die Molekulargewichtsverteilungskurve von Polyvinylpyrrolidon (PVP) wird durch fraktionierte Fällung unter Benutzung verschiedener Lösungsmittel bestimmt. Zur Beurteilung der Güte einer Fraktionierung wird die Uneinheitlichkeit des Produktes aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlen-

mittel des Molekulargewichts berechnet. Die Güte einer Fraktionierung wird vor allem vom durchschnittlichen Volumenverhältnis und im geringeren Maße vom verwendeten Lösungs- und Fällungsmittel bestimmt. Bei gleicher PVP-Konzentration der Ausgangslösung wird beim System Wasser/Aceton und beim System Alkohol/Petroläther die beste Fraktionierung erzielt. Die Molekulargewichtsverteilung von PVP-Fraktionen der Wasser/Azeton- und der Chloroform/Petroläther-Fraktionierung wird durch Trübungstitration ermittelt und mit den nach *G. V. Schulz* berechneten Molekulargewichtsverteilungskurven verglichen. Es wird eine Formel für das Trennungsverhältnis aufgestellt. Für die differentiellen Molekulargewichtsverteilungskurven der Fraktionen ergeben sich beim PVP bei allen Fraktionierungen unsymmetrische *Gauß*sche Kurven. Die integralen Massenverteilungskurven dieser Fraktionen ergeben im Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer *X*-Achse annähernd gerade Linien. Die Uneinheitlichkeit der Fraktionen wird näherungsweise als Funktion der relativen PVP-Konzentration, der verwendeten Lösungs- und Fällungsmittel und des Volumenverhältnisses dargestellt. Die Uneinheitlichkeit der Anfangsfraktionen erweist sich beim PVP vor allem bei relativ einheitlichen Präparaten größer als die des Ausgangsproduktes.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Schurz, J., Th. Steiner u. *H. Streitzig* (Graz, Österreich). **Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 1. Mitt. Viskositätszahl-Molekulargewichtsbeziehung und Lösungszustand von Vinyon N.** (Makromol. Chemie **23**, 141–151, 1957.)

Die viskosen und optischen Eigenschaften von Lösungen des technisch bedeutsamen Vinyon N (Mischpolymerisat aus 60% Vinylchlorid und 40% Acrylnitril) wurden untersucht. Die Zähigkeitsmessungen der Lösungen in Aceton und in Dimethylformamid erfolgten in Mehrkugelviskosimetern und im *Ubbelohde*-Viskosimeter bei 25°C. Bei der gleichen Temperatur wurden die osmotischen Messungen in Injektionsosmometern nach *Forster-Breitenbach* mit Ultracellafiltern fein als Membranen und Dimethylformamid als hauptsächlichstem Lösungsmittel ausgeführt. Zur Fraktionierung wurden durch Methanolzusatz zur Acetonlösung des Produktes schrittweise 22 Fraktionen abgetrennt.

Sowohl das unfraktionierte Produkt wie auch die einzelnen Fraktionen zeigen bei der üblichen $\eta_{spez.}/c$ gegen c-Auftragung Linearität. Unterhalb von 0,05 g/100 ml findet sich ein Maximum. Die Strukturviskosität der Lösungen ist vernachlässigbar klein. Als mittleres Zahlenmolekulargewicht ergab sich in beiden Lösungsmitteln 74000. Für 25°C werden die folgenden Viskositätsgleichungen angegeben:

$$[\eta]_{DMV} = 3{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \overline{M}_{osm}^{0{,}83}$$

$$[\eta]_{Aceton} = 1{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{M}_{osm}^{0{,}83}$$

Aus den zweiten Virialkoeffizienten und der *Huggins*chen Konstante bestätigt sich, daß Dimethylformamid dem Aceton als Lösungsmittel für Vinyon N überlegen ist.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Schurz, J., H. Bayzer u. *H. Stübchen* (Graz, Österreich). **Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 2. Mitteilung, UV- und UR-Spektrographische Studien an hochpolymeren Acrylderivaten.** (Makromol. Chemie **23**, 152–161, 1957.)

Mit einem *Beckmann*-DU-Gerät wurden die UV-Spektren und mit einem *Perkin-Elmer*-Doppelstrahlspektrometer die UR-Spektren einer Reihe von Acrylmonomeren und deren Polymeren aufgenommen. Soweit möglich erfolgten die Aufnahmen an festen Proben, ansonsten an Lösungen. Die Reinigungsmethoden werden besprochen.

Die Polymeren zeigen im UV die von den Monomeren her erwarteten Spektren mit der Ausnahme bei den Polynitrilen, die bei etwa 3700 cm^{-1} sehr stark absorbieren. Im Ultraroten sind diese Sonderheiten nicht so ausgeprägt.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Basu, S. u. *D. K. R. Choudhury* (Calcutta-32, Indien). **Das Achsenverhältnis bei Zellulose-Äther-Estern.** (Makromol. Chemie **23**, 180–187, 1957.)

Nach der Methode von *Simha* werden die Dimensionen von Zellulosederivaten im gelösten Zustand mit Viskositätsmessungen bestimmt. Die Viskositätsmessungen der Benzollösungen wurden bei 40°C im *Ostwald*viskosimeter ausgeführt, die osmotischen Werte wurden mit einem Osmometer nach *Hellfritz* bei 35°C ebenfalls mit Benzol als Lösungsmittel bestimmt. Die Herstellung der Zellulose-Ester-Äther wird beschrieben. Es handelt sich dabei um Derivate mit Palmitinsäure, Myristin-, Laurin-, Caprin- und Capronsäure. Der Gedankengang und die Rechnung zur Ermittlung der Moleküldimensionen aus den experimentellen Daten werden beschrieben. Die Ergebnisse sind tabelliert. Die unabhängig aus Röntgendaten berechneten Moleküldimensionen werden in den drei zu Grunde gelegten Modellen mit den experimentell ermittelten verglichen. Beide Berechnungen stimmen nur dann gut überein, wenn alle Arylsubstituenten auf einer Seite des Moleküls liegend angenommen werden. Danach müssen die relativ langkettigen Substituenten gefaltet und geknäult auf einer Seite am Zellulosering sitzen.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Copic, M. (Ljubljana, Jugoslawien). **Die Intrinsicviskosität als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten. 1. Die Lösungen von Polystyrol in Benzol und Methyl-Äthylketon.** (J. Chim. Phys. **54**, 438 bis 355, 1957.)

Die Viskositäten von Polystyrollösungen in Benzol und Methyl-Äthylketon wurden im *Couette*- und in einem Doppelkapillarviskosimeter gemessen (20°C). Das ein Jahr lang ohne Zusatz im Block polymerisierte Polystyrol wurde in 6 Fraktionen zerlegt. Bei den Viskositätsmessungen wurde die Schergeschwindigkeit verändert. Die notwendigen Korrekturen der Meßwerte werden ausführlich behandelt. Für alle Molekulargewichte ist die reduzierte Intrinsic-Viskosität die Funktion nur eines Parameters:

$$\beta = M\,(M/RT)\,[\eta]_0 \cdot [\eta]_{Lsg.}\,.$$

In guten Lösungsmitteln ist die Intrinsic-Viskosität höher als in schlechten. Sie ändert sich auch stärker mit dem Geschwindigkeitsgradienten im Viskosimeter. *K. Jäckel* (Ludwigshafen a. Rh.)

Onyon, P. E. (Courtaulds Ltd., Maidenhead, England). **Die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskosität für Polyacrylnitril.** (J. Polymer Sci. **22**, 13–18, 1956.)

In der Literatur angegebene Molekulargewichts-Viskositätsbeziehungen für Polyacrylnitril diffe-

rieren sehr stark untereinander. Zur Kontrolle wurden daher Lösungen von sorgfältig hergestellten Block- und Lösungsmittelpolymerisaten in Dimethylformamid bei 25° im *Ubbelohde*-Viskosimeter gemessen. Dieselben Lösungen wurden im *Zimm-Myerton*-Osmometer bei derselben Temperatur mit Membranen aus feuchtem, ungetrocknetem Cellophan (entsprechend zum Lösungsmittel überführt) Grade 600 (British Cellophan Ltd.) untersucht. Der osmotische Druck hängt bis zu 5 g/l linear von der Konzentration ab. Für die Beziehung zwischen Viskosität und Zahlenmolekulargewicht entspricht die Gleichung

$$[\eta] = 3{,}92 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0{,}75}$$

praktisch genau den Experimenten. Dieses Gleichung läßt sich aus einer von Lichtstreuungsmessungen abgeleiteten Formel von *Cleland* und *Stockmayer* mit einfachen Annahmen entwickeln. Beachtenswert erscheint, daß die Gleichung sowohl für Block- als auch für Lösungspolymerisate gilt. Die Streuung der von anderen Autoren angegebenen Gleichungen wird auf die möglichen Schwierigkeiten bei der Fraktionierung und auf eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung zurückgeführt.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Trementozzi, Q. A. (Monsanto Chem. Comp., Springfield, Mass.). **Wirkung der langkettigen Verzweigung auf das viskose Verhalten des Polyäthylens.** (J. Polymer Sci. **22**, 187–189, 1956.)

Zur Charakterisierung der Verzweigung einer hochpolymeren Substanz kann nach *Thurmond* und *Zimm* das Verhältnis

$$\frac{[\eta]_{\text{verzweigt}}}{[\eta]_{\text{unverzweigt}}} = g^{3/2} \quad [\eta] \text{ intrinsic-Viskosität.}$$

gelten.

Aus dem Faktor g läßt sich die Zahl der durchschnittlichen Verzweigungen pro Makromolekül mit Hilfe der Tafeln von *Thurmond, Zimm* und *Stockmayer* bestimmen. Da für die linearen Polyäthylene bisher noch keine sicheren Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehungen existieren, wurden die Viskositäten der Lösungen von Fraktionen linearen Polyäthylens in p-Xylol bei 105°C gemessen. Die Gleichung von *Harris* erwies sich als nicht hinreichend für die Darstellung der relativen Viskosität als Funktion des mittleren Molekulargewichtes.

Aus UR-Messungen bestimmte Verzweigungsgrade sind im untersuchten Molekulargewichtsbereich von 10000 bis 200000 unabhängig vom Polymerisationsgrad. Werden die g-Werte aus den Meßergebnissen im ganzen Bereich mit konstanter Korrektur eingeeicht, dann stellen sie die Verhältnisse befriedigend dar. Die experimentell gefundene Herabminderung der g-Werte bei langkettiger Verzweigung wird auch theoretisch gut bestätigt, wenn nach *Stockmayer* der Einfluß kurzkettiger Verzweigungen auf den g-Wert von langkettigen Verzweigungen in Rechnung gestellt wird.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Ferington, T. E. u. *A. V. Tobolsky* (Frick Chemical Laboratory Princeton Univ., Princeton NJ, USA). **Geschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation von Methylmethacrylat.** (J. Coll. Sci. **12**, 325–326, 1957.)

Die Verfasser machen einige kritische Bemerkungen zu der Veröffentlichung von *U. S. Nandi* (J. Coll. Sci. **12**, 321–324, 1957.) Es wird auf die Existenz weiterer Ergebnisse bis zu Temperaturen von —40°C hingewiesen. Auf Grund einer anderen Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Grenzviskosität gelangen sie zu einer zahlenmäßig etwas anderen Temperaturabhängigkeit von C_M als *Nandi*.

$$C_M = 4{,}0 \cdot 10^6 \exp(-8{,}0 \text{ kcal}/RT) .$$

H. J. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Bengough, W. I. (Dept. of Technical Chemistry, Royal College of Science and Technology Glasgow Gt. Britain). **Einige Einflüsse der Eigenerwärmung auf dilatometrische Messungen bei Polymerisationen und anderen Kettenreaktionen.** (Trans. Farad. Soc. **53**, 1346–1354, 1957.)

Der Autor verwendet einen Wasserbadthermostaten bei 25°C und Dilatometergefäße von 15 ml Inhalt. Es wird gezeigt, daß innerhalb der ersten 10–20 min die Temperatur im Dilatometer nicht konstant ist.

Der Einfluß dieser Temperaturabweichungen auf die Form der Volumen/Zeitkurve wird diskutiert und gezeigt, daß bei kinetischen Messungen, die auf der Form des Anfangsteiles der Volumen/-Zeitkurve beruhen, beträchtliche Irrtümer auftreten können. Der Einfluß des Temperaturanstiegs innerhalb des Dilatometers auf die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit ist gewöhnlich sehr klein, besonders bei photochemischen Reaktionen.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Worsford, D. J. u. *S. Bywater* (Division of Applied Chemistry, National Research Council Ottawa, Ontario, Canada). **Kationische Polymerisation von α-Methylstyrol.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 4917–4920, 1957.)

Die Kinetik der Polymerisation von α-Methylstyrol mit einem Bortrifluorid-Äther-Wasserkomplex als Katalysator wurde studiert. Quantitative Gleichungen für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und den mittleren Polymerisationsgrad als Funktion sämtlicher Variablen werden angegeben. Die Natur des Kettenabbruchschrittes wurde untersucht. Als Ursache des geringen Polymerisationsgrades wurde gefunden, daß die Wachstumsgeschwindigkeit sehr klein ist im Vergleich zur Abbruchsgeschwindigkeit.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Takeda, M. u. *R. Ende* (Tokyo, Japan). **Viskosität verdünnter Polyvinylchloridlösungen.** (J. Phys. Chem. **60**, 1202–1204, 1956.)

Die Viskositätsanomalie (Maximum) des Ganges von $\eta_{\text{spez.}}/c$ als Funktion von der Konzentration unterhalb von 1 g/l wird nach der Auffassung von *Öhrn* als Adsorptionseffekt an die Wand des Kapillarviskosimeters erklärt. Zur Messung wurde ein *Ubbelohde*-Viskosimeter benutzt, dessen Kapillare 0,27 mm Durchmesser und 12,5 cm Länge hat, bzw. ein Doppelkapillarviskosimeter mit 0,66 und 0,2 mm Durchmesser. Als Lösungsmittel diente Cyclohexan. Die Meßtemperaturen lagen zwischen 15 und 60°C.

Die $\eta_{\text{spez.}}/c$ gegen c-Kurven verflachen mit abnehmendem Molekulargewicht und werden für eine Probe mit fallender Temperatur steiler. Die Abweichung von der Linearität beginnt bei um so höheren Konzentrationen, je höher das Molekulargewicht ist; sie tritt mit steigender Temperatur bei kleineren Konzentrationen auf. Die *Öhrn*sche Gleichung für die Adsorption des Polymeren an die Kapillarenwand wird bestätigt. Die berechnete Schichtdicke der Adsorptionsschicht an der Ka-

pillarenwand liegt in der Größenordnung zwischen 1000 und 3000 Å. Die Temperaturabhängigkeit und die Molgewichtsabhängigkeit des Beginns der Nichtlinearität wird mit der *Huggins*chen Beziehung richtig erklärt.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Breitenbach, J. W. (Chemisches Institut Univ. Wien, Wien, Österreich). **Polymerisation und Polymere des N-Vinylpyrrolidon.** (J. Polymer Sci. **23**, 949–953, 1957.)

Es werden Experimente betreffend den Polymerisationsgrad von N-Vinylpyrrolidon mit und ohne Azo- bis-Isobutylnitril als Initiator beschrieben und die Umwandlungsreaktionen des instabilen Monomeren in saurer wäßriger Lösung erwähnt.

Weiter wird der begrenzte Quellungsgrad von vernetztem Polyvinylpyrrolidon diskutiert. Der Quellungsgrad variiert mit dem Lösungsmittel, der Temperatur und in wäßrigen Systemen mit der Art der gegenwärtigen Ionen. Diese ionisierten Gruppen können durch Copolymerisation mit ungesättigten Säuren oder durch Adsorption von Ionen aus der Lösung eingeführt werden. Gewisse Farbstoffe sind besonders geeignet, auf diese Weise Polyelektrolyte mit sehr niedriger Ladungsdichte zu bilden. *H. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Wooten, W. C., R. B. Blanton u. *H. W. Coover, jr.* (Research Laboratories, Tennessee Eastman Company, Kingsport, Tenn., USA). **Der Einfluß des p_H auf die Lösungspolymerisation von N-Isopropylacrylamid.** (J. Polymer Sci. **25**, 403–412, 1957.)

Unter Benutzung eines Redoxkatalysators aus Ammoniumpersulfat und Natriumbisulfit wurde die Polymerisation von N-Isopropylacrylamid in wäßriger Lösung verfolgt. Da das System annähernd adiabatisch gehalten wurde, konnte der Umsatz mit Hilfe der Temperaturzunahme gemessen werden.

Die Umsatzgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei $p_H \sim 6{,}5$.

Unterhalb dieses p_H von 6,5 war bei gegebener Katalysatorkonzentration die Viskosität (Molekulargewicht) des gebildeten Polymeren unabhängig, oberhalb von diesem p_H umgekehrt proportional der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die Meßergebnisse für Geschwindigkeit und Viskosität als Funktion der Katalysatorkonzentration bei verschiedenen p_H-Werten zeigen, daß die Viskosität des gebildeten Polymeren hauptsächlich von der Konzentration der Bisulfidionen abhängt.

H. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Gilbert, D. L., R. Gerschman, J. Cohen u. *W. Sherwood* (Dept. of Physiology, Univ. of Rochester, School of Medicine and Dentistry). **Der Einfluß hoher Sauerstoffdrucke auf die Viskosität von Lösungen von Natrium-desoxy-ribonucleinsäure und von Na-Alginat.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 5677–5680, 1957.)

Lösungen von 0,1% DNA oder 0,1% Na-Alginat wurden 14–16 Std. hohen Sauerstoffdrucken ausgesetzt, ohne daß danach eine Änderung der Viskosität festgestellt werden konnte. Nach Glutathion (GSH)-Zusatz wurde jedoch eine deutliche Abnahme der Viskosität festgestellt. Wurde GSH hohem Sauerstoffdruck ausgesetzt, entstand GSSG und Wasserstoffperoxyd. EDTA und Thioharnstoff hemmten die H_2O_2-Bildung und die Viskositätsabnahme von DNA-Lösung in Gegenwart von GSH. Cysteamin, Cystin, Ascorbinsäure und deren Na-Salz bildeten ebenfalls H_2O_2 bei Anwendung hohen Sauerstoffdruckes. Wurden diese Substanzen 0,1%iger Na-Alginat-Lösung zugesetzt, nahm die Viskosität deutlich ab. Der Effekt nahm durch Sauerstoffeinwirkung stark zu.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Wiedemann, E. (Pharm.-chem. Lab., „Sandoz", Basel, Schweiz). **Über die Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven $\left(\frac{dn}{dx}\right)$/X-Diagrammen) mittels einer neuartigen Phasenplatte.** (Helv. Chim. Acta **40**, 2074–2078, 1957.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Aufnahme genauerer Direktdiagramme bei elektrophoretischen, Diffusions- und Untersuchungen in der Ultrazentrifuge unter Verwendung einer neuartigen Phasenplatte. Sie vermeidet die Nachteile des direkten Liniendiagrammes (Störungen durch Beugungseffekte), des Drahtdiagrammes, wie auch des gewöhnlichen Phasenplattendiagrammes (teilweise verschwommene Linien) durch Schreiben eines klaren und scharfen schwarzen durchlaufenden Striches auf hellem Untergrund.

Auf diese Weise wird eine Empfindlichkeitssteigerung auf das Zehnfache gegenüber den übrigen Diagramm-Methoden und nahezu die der interferometrischen Methoden erreicht. Die neue Phasenplattenmethode kann auch mit den interferometrischen Verfahren zu Simultanaufnahmen kombiniert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Durif, S. (Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France). **Versuch zur Absolutmessung spezifischer Oberflächen durch Röntgenkleinwinkelstreuung.** (J. Chim. Phys. **54**, 633–636, 1957.)

Die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung wird zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche poröser oder körniger Substanzen verwendet. Die Ergebnisse stimmen mit den nach der BET-Methode ermittelten Oberflächenwerten überein, und zwar für Aktivkohle, Kieselgel und Quarzmehl, vorausgesetzt, daß die Heterogenitäten nicht allzu schwach ausgeprägt sind. Als Anwendungsbeispiel wurden an Koks- und Kohlensorten systematische Vergleiche der Untersuchungsmethoden durchgeführt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ward, I. M. (Imperial Chemical Ind. Ltd., Fibres Division, Res. Dept., Hookstone Road, Harrogate, Yorks.). **Die Messung von Hydroxyl- und Carboxyl-Endgruppen in Polyäthylenterephthalat.** (Trans. Far. Soc. **53**, 1406–1412, 1957.)

Es wurde eine Methode für die Bestimmung der alkoholischen und Carboxyl-Endgruppen in Polyäthylenterephthalat entwickelt. Dazu wurde der Deuteriumgehalt des Wassers, das durch Verbrennung des deuterisierten Polymeren erhalten wurde, bestimmt. Die Deuterisierung (Ersatz des Wasserstoffs der Endgruppen durch Deuterium) wurde durch wiederholtes Behandeln des Polymeren mit

reinem D_2O erreicht. Ferner wurden die Absorptionsintensitäten der alkoholischen und Carboxyl-OH-Gruppen gemessen. Aus den Ergebnissen wurde eine Meßmethode zur Bestimmung der Zahl beider Arten von Endgruppen in den einzelnen Proben entwickelt. Die Ableitung dieser Methode wird beschrieben. Ihre Anwendung zu Bestimmung des Zahlenmittelwertes des Molekulargewichts wird diskutiert. Daraus gewonnene Ergebnisse werden für eine Reihe von Proben mit verschiedenen Viskositätszahlen angeführt.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Bengough, W. I. (Dept. of Techn. Chem., Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, England). **Eine dilatometrische Methode zur Verfolgung des nichtstationären Zustandes bei Polymerisationsreaktionen.** (Nature **180**, 1120–1121, 1957.)

Beschreibung einer Dilatometer-Methode zur Verfolgung der Kinetik photosensibilisierter Polymerisationsreaktionen, wobei die Volumenänderung unmittelbar nach Bestrahlungsbeginn gemessen wird. Im Unterschied zum Verfahren von *Burnett* (Trans. Far. Soc. **46**, 772, 1950) wird hier jedoch die Periode des nicht-stationären Zustandes aus der funktionellen Darstellung der Zeitabhängigkeit der Volumenausdehnung ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Honegger, C. G. (Psychiatrische Univ.-Klin. u. Neurol. Univ.-Poliklin., Basel, Schweiz). **Zur kombinierten Anwendung der Papierionophorese und Papierchromatographie.** (Helv. Chim. Acta **40**, 846 851, 1957.)

Eine verbesserte und vereinfachte Elutionsvorrichtung für die kombinierte ionophoretisch-chromatographische Auftrennung auf zwei Papieren wird beschrieben, ferner eine neue Anordnung zur zweidimensionalen Ionophorese-Chromatographie auf einem Papier für die Auftrennung schwer eluierbarer Gemische.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ehrenberg, A. (Nobel Med. Inst., Biochem. Dept., Stockholm, Schweden). **Bestimmung von Molekulargewichten und Diffusionskoeffizienten in der Ultrazentrifuge.** (Acta Chem. Scand. **11**, 1257–1270, 1957.)

Eine einfache Bestimmungsmethode unter Zugrundelegung des *Archibald*schen Verfahrens für das Verhältnis S/D bzw. für das Molekulargewicht ($= M$) in der Ultrazentrifuge wird angegeben. Einige reine Proteine wurden so untersucht und die Ergebnisse mit anderen, besonders analytischen Daten verglichen, auch wurden die Diffusionskoeffizienten getrennt berechnet. Die Homogenität der Präparate wurde durch die Verfolgung der Zeitabhängigkeit von M am Meniskus geprüft. Man kann dadurch inhomogene Substanzen erkennen, ebenso lassen sich reversible Dimerisationen oder Polymerisationen untersuchen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harness, A. A. (Res. Dept. Imperial Chemical Industries Ltd. Herts, England). **Bemerkungen über anomale osmotische Druckwerte, die auf teilweises Austrocknen der Membranen zurückzuführen sind.** (J. Polymer Sci. **24**, 492–493, 1957.)

Bei der Osmose von Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran wurden die Lösungen geteilt und die eine Probe in einem umgebauten Osmometer nach *S. H. Pinner* und *J. V. Stabin* untersucht, die andere dagegen in einem zuverlässigen Kontrollosmometer. Die gemessenen Drucke im *Pinner-Stabin*-Osmosegerät lagen dabei um 30% unter den Werten der Kontrollzelle. Nach zweimonatigem Gebrauch waren die Abweichungen auf 5% zurückgegangen. Da das umgebaute Osmometer schwieriger zusammengesetzt werden konnte, trockneten die Membranen teilweise aus und gaben zu Fehlmessungen Anlaß. Ließ man die Membranen des Kontrollosmometers vor dem Zusammensetzen auch etwa 1 Minute lang an der Luft austrocknen, dann traten ähnliche anomale Drucke auf.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Chapiro, A. (Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté de Sciences de Paris). **Einwirkung von γ-Strahlen auf Polymere im Festzustand. III. Bestrahlung von PVC.** (J. Chim. Phys. **53**, 895–902, 1956.)

Der Einfluß ionisierender Strahlen auf PVC (in Form von Fäden und transparenten Filmen) wird studiert. Es zeigt sich, daß die Polymerfäden abgebaut werden, wenn die Bestrahlung in Gegenwart von Luft ausgeführt wird; bestrahlt man dagegen unter Glas, so erfolgt eine Vernetzung des Polymeren. – Die Spektren der γ-bestrahlten Filme zeigen charakteristische Absorptionsbanden, deren Lage durch Stabilisatoren beeinflußt werden kann. Farbe und Absorptionsspektrum der bestrahlten Polymeren sind unterschiedlich, je nachdem ob die Bestrahlung in Gegenwart von Luft oder unter Glas ausgeführt wurde. – Die Ergebnisse werden diskutiert, und es wird angenommen, daß die beobachteten chemischen Umwandlungen durch freie Radikale hervorgerufen werden. Die freien Radikale können sowohl bei radiochemischen Vorgängen als auch bei thermischen oder photochemischen Prozessen gebildet werden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Thinius, K. und *E. Schröder* (Inst. für Chemie und Technologie der Plaste, Leipzig). **Zum System Eukolloid und Weichmacher.** (Kunststoffe **47**, 183 bis 190, 1957.)

Die Extraktion des Weichmachers aus dem System Eukolloid-Weichmacher wird untersucht. Dabei zeigt sich, daß dipollose Flüssigkeiten von kettenförmiger Struktur, z. B. Benzin-KW, nur solvatgebundenen Weichmacher extrahieren, während dipollose kugelförmige Moleküle, z. B. CCl_4, in der Lage sind, auch bestehende Nebenvalenzbindungen zu lösen; hierbei sind Molvolumen und Struktur des Weichmachers von Bedeutung. Eine restlose Entfernung des Weichmachers gelingt jedoch mit Flüssigkeiten, die ein, wenn auch nur kleines Dipolmoment haben; die Bindefestigkeit der Weichmacher ist umgekehrt proportional ihrer Länge. – Es wird gefolgert, daß ein Teil des Weichmachers durch Nebenvalenzen fest am Eukolloid verankert ist, während der andere Teil in den Solvatationshüllen eingelagert ist oder sich in der äußeren Sphäre des Solvatationskomplexes befindet.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ciampa, G. u. *H. Schwindt* (Terni, Italien). **Zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung des Polyvinylchlorids.** (Makromol. Chemie **21**, 169 bis 178, 1956.)

Da von verschiedenen Autoren die Beziehung zwischen der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ und dem mittleren Zahlenmolekulargewicht M_n bzw. dem aus Viskositätsmessungen berechneten mittleren Molekulargewicht für Polyvinylchlorid unterschiedlich angegeben werden, wurden verschiedene Suspensionspolymerisate entsprechend geprüft. Die umgefällten aber unfraktionierten Proben wurden in Cyclohexan gelöst. Viskositäten dieser Lösungen wurden bei 25°C in einem Gerät mit schrägliegender Kapillare und die Lichtstreuung mit einem *Brice-Phönix*-Lichtstreuungsphotometer gemessen. Die Formel von *Danusso*

$$[\eta] = 2{,}4 \cdot 10^{-5} (\overline{M_n})^{0{,}77}$$

wird von den osmotischen Molekulargewichten gut bestätigt, desgl. die von *Hengstenberg*. Die Lichtstreuungsmessung stellt die Beziehung

$$[\eta] = 1{,}10 \cdot 10^{-6} \cdot (\overline{M_w})$$

die praktisch der von *Fuoss-Mead* entspricht. Andere Gleichungen werden diskutiert. Die Proportionalität von $[\eta]$ und dem Viskositätsmolekulargewicht wird besprochen und molekularstrukturell erklärt.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Hobbs L. M., S. C. Kothari, V. C. Long u. *G. C. Sutaria* (Ann. Arbor, Mich. USA). **Viskosität verdünnter Lösungen des linearen und verzweigten Polyvinylacetats.** (J. Polymer Sci. **22**, 123–135, 1956.)

Mit verschiedenen theoretisch fundierten Beziehungen wie der *Huggins*chen Gleichung für die intrinsic-Viskosität-$\eta_{spez.}/c$-Funktion, Ansätzen von *Flory* und *Fox, Eirich* und *Riseman* bzw. *Streeter* und *Boyer* usw. werden die experimentellen Ergebnisse an Polyvinylacetatlösungen bei 35°C ausgewertet. Die Polymerenproben sind fraktioniert und werden in 8 verschiedenen Lösungsmitteln gelöst. Die Auswertung der Messungen zeigt, daß die *Huggins*che Konstante k' nur bei konstanter hydrodynamischer Wechselwirkung zwischen Polymerem und Lösungsmittel und anderen ganz bestimmten Voraussetzungen für Verzweigungen empfindlich ist. Die gesuchte Ein-Punkt-Methode zur Bestimmung der Verzweigung läßt sich nicht darstellen. Ebenfalls läßt sich für Polyvinylacetat nicht die lineare Beziehung zwischen der intrinsic-Viskosität und dem Logarithmus des Anstieges der $\eta_{spez.}/c$ gegen c-Geraden bestätigen.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Zöhrer, K. und *A. Merz* (Oel- & Chemie-Werk A.G. Hausen b. Brugg, Schweiz). **Hochmolekulare Ester-Weichmacher. Einteilung, Zusammensetzung, Prüfung und technologische Eigenschaften.** (Kunststoffe **47**, 102–113, 1957.)

Die gebräuchlichen Ester-Weichmacher werden in zwei große Gruppen eingeteilt: die „einfachen, niedermolekularen" Ester-Weichmacher haben ein Molekulargewicht bis 600, und die höhermolekularen (Mol.-Gewichte 600–8000 und mehr) werden als „hochmolekulare" Ester-Weichmacher bezeichnet. Das Hauptcharakteristikum der zweiten Gruppe ist ihre vernachlässigbar geringe Flüchtigkeit. Die handelsüblichen Weichmacher werden nach dieser Gruppierung und ihrer chemischen Zusammensetzung eingeteilt. Ferner werden physikalische und chemische Prüfmethoden angegeben, die eine schnelle Beurteilung des Weichmachers gestatten; so z. B. Viskosität, Flüchtigkeit, Säure-, Verseifungs- und Jodzahl, Farbzahl, elektrische Eigenschaften und Molekulargewicht. Die Eigenschaften von Gemischen spezieller Weichmachertypen, Verträglichkeit, Ausschwitzen und physiologisches Verhalten werden beschrieben. Einige Prüfmethoden werden angegeben: Wasseraufnahme, Wasserextraktion, Ölextraktion, Benzinextraktion, Seifenextraktion, Flüchtigkeit aus der Folie, Migration und Verträglichkeit. Umfangreiches Tabellenmaterial ist beigefügt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Merz, A. (Oel- und Chemie-Werk A.G. Hausen bei Brugg, Schweiz). **Flüchtigkeits- und Migrationsbestimmung einfacher und hochmolekularer Weichmacher.** (Kunststoffe **47**, 69–73, 1957.)

Die Flüchtigkeitsbestimmung der Weichmacher nach der bisher wenig bekannten Aktivkohle-Methode (ASTMD 1203 – 52 T) wird untersucht und mit der Bestimmung nach der Luftstrommethode verglichen. Eine einfache Prüfmethode mit Aktivkohle unter Verwendung von Zwischenschichten wird beschrieben. Die Messungen zeigen, daß die hochmolekularen Weichmacher den niedermolekularen überlegen sind. Ferner werden Migrationsbestimmungen beschrieben; es wird besonders auf die Zusammensetzung des Kontaktmediums und die Bedeutung hochmolekularer Weichmacher in Sperrfolien gegen Weichmacherabwanderung hingewiesen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ritter, F. J. (Delft. Mitteilg. Nr. 320 der Rubber-Stichting, Delt, Niederlande). **Arktischer Gummi.** (Kautschuk u. Gummi **10**, WT 222–227, 1957.)

Die Kristallisation von Naturkautschuk, die die Eigenschaften des Kautschuks und seiner Vulkanisate bei tiefen Temperaturen ungünstig beeinflußt, kann dadurch eingeschränkt werden, daß man fremde, die regelmäßige Molekularstruktur störende Gruppen in den Kautschuk einbaut. Von den Monothiocarbonsäuren, die hierfür besonders geeignet erscheinen, genügt bereits die Addition von 0,5 bis 2 Mol auf 100 Isopreneinheiten, um die Kristallisation wesentlich zu behindern. Das konnte durch die Prüfung solcher modifizierter Kautschuke bzw. ihrer Vulkanisate mit Hilfe des TR (temperature-retraction)-Testes festgestellt werden, denn durch die Differenz zwischen den bei hoher und den bei niedriger Anfangsdehnung bestimmten TR 70-Werten wird die Neigung zur Kristallisation gekennzeichnet. Technologisch gesehen haben die durch Thiolsäuren modifizierten Kautschuke die Vorteile leichter Herstellbarkeit und guter Alterungseigenschaften. Werden sie mit Tieftemperatur-Weichmachern vermischt, so kann man auch noch ihren glasigen Erstarrungspunkt herabsetzen.

M. Cherubim (Hannover)

Bueche, A. M. (General Electric Research Labor, Schenectady, New York). **Verstärkung von Silikonkautschuk durch Füllstoffe.** (J. Polymer. Sci. **25**, 139—149, 1957.)

An Silikonkautschuk wurden bei Gegenwart von fünf verschiedenen Füllstoffen Modul- und Quellungsmessungen durchgeführt. Während die dabei erhaltenen Ergebnisse mit der Theorie der Modulverstärkung von *Weiss, Rehner, Smallwood* und *Guth* nicht übereinstimmten, konnte eine vom Autor vorgeschlagene Gleichung Anwendung finden, die die kinetische Theorie der Kautschuk-

elastizität und eine Kautschuk-Füllstoff-Bindung zugrunde legt. Danach werden die Modulerhöhung und die Quellungsabnahme vor allem durch die Polymer-Füllstoff-Bindungen verursacht. Die auf eine Bindung entfallende Oberfläche liegt in der Größenordnung von einigen Quadrat-Ångström, ändert sich aber mit dem Füllstoff.

M. Cherubim (Hannover)

Bueche, F. (Dept. of Physics, Univ. of Wyoming, Laramie, Wyoming). **Mechanische Eigenschaften von Natur- und Synthese-Kautschuk.** (J. Polymer. Sci. **25**, 305—324, 1957.)

Bei konstanter Belastung wurde die Dehnung von Naturkautschuk, Polybutadien, GR-S, cold rubber und synthetischem cis-Polyisopren sowie deren Vulkanisaten in Abhängigkeit von der Zeit untersucht, wobei die Belastung so gewählt wurde, daß die Dehnungen nicht über 5% betrugen. Bei den zwischen —70° C und + 60° C durchgeführten Versuchen zeigte sich, daß die synthetischen Kautschuke außer cis-Polyisopren keine Gleichgewichtszustände erreichen, woraus gefolgert wird, daß ihr Zahlenmittelmolekulargewicht für die Bildung eines mechanisch beständigen Netzwerkes zu klein ist. *M. Cherubim* (Hannover)

Veith, A. G. (The B. F. Goodrich Research Center, Brecksville, Ohio). **Die Kettenspaltungswirksamkeit des Sauerstoffs bei der Oxydation von Naturkautschukvulkanisaten.** (J. Polymer. Sci. **25**, 355—372, 1957.)

Bei einigen mit Dibenzothiazoldisulfid hergestellten Vulkanisaten wurden die Oxydationsgeschwindigkeit und die Kettenspaltungsgeschwindigkeit bestimmt. Dabei wurde gefunden, daß die aus der Spannungsrelaxation erhaltene Kettenspaltung dem Zeitgesetz 1. Ordnung folgt, sofern man durch den im Vakuum gemessenen, d. h. nicht durch Sauerstoff verursachten Spannungsabfall korrigiert, und daß die reziproke Spaltungsgeschwindigkeit, die als die Anzahl der für eine Spaltung erforderlichen Sauerstoffmoleküle definiert ist, sowohl bei Abwesenheit wie auch Anwesenheit von Antioxydantien im Mittel bei 1,5 liegt. Theoretische Ansätze von *Bueche*, Experimente an Butylvulkanisaten und die Erfahrung, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit den Schwefelbindungen ansteigt, deuten auf das Auftreten einer nicht-zufälligen Spaltung an den Querbindungen. *M. Cherubim* (Hannover)

Scheele, W. und *K. Birghan* (Kautschukinst. a.d. Techn. Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 16. Mitteilung. Die Vulkanisation des Naturkautschuks und der synthetischen Kautschuke durch Schwefel bei Anwesenheit von Dithiocarbaminaten.** (Kautschuk u. Gummi **10**, WT 214—222, 1957.)

Es wurde die Kinetik der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Gegenwart verschiedener Mengen an Zinkdiäthyldithiocarbaminat (ZnDC) untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Schwefelabnahme über einen großen, mit wachsender ZnDC-Menge zunehmenden Bereich dem Zeitgesetz 0. Ordnung folgt. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser nach 0. Ordnung verlaufenden Kurven ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 29,2 kcal. Der Dithiocarbaminatgehalt nimmt während der Vulkanisation etwa solange ab, wie die Schwefelabnahme nach 0. Ordnung verläuft, und strebt dann einem Grenzwert zu, der mit steigender Temperatur oder größerem ZnDC-Gehalt abnimmt. Durch die Anwesenheit von Zinkoxyd wird der Carbaminatverbrauch erniedrigt, während sich die Geschwindigkeit der ebenfalls nach 0. Ordnung erfolgenden Schwefelabnahme nicht wesentlich ändert. Auch der zeitliche Verlauf der reziproken Gleichgewichtsquellung, die als ein Maß für die Vernetzung angesehen werden kann, ist in einem größeren Bereich eine Reaktion 0. Ordnung, und ihre Aktivierungsenergie entspricht derjenigen der Schwefelabnahme. *M. Cherubim* (Hannover)

Nitzsche, S. und *M. Wich* (Burghausen). **Vulkanisationssysteme des Silikonkautschuks.** (Kunststoffe **47**, 431—434, 1957.)

Es wird ein Überblick über die Methoden zur Vulkanisation von siliziumorganischen Polymeren gegeben. Neben der Vernetzung durch Peroxyde, Schwefel und aktive Strahlung wird die Vulkanisation durch Einkondensieren von mehrfunktionellen metallorganischen, vor allem siliziumorganischen Verbindungen besprochen. Das letztgenannten Verfahren, das vorwiegend dann angewendet wird, wenn die Vernetzung schon in der Kälte erfolgen soll, zeichnet sich u. a. dadurch aus, daß bis zu niedrigen Molekulargewichten eine so starke Vernetzung erzielt werden kann, daß klebfreie Produkte vorliegen. Als Kondensationskatalysator ist Dibutyliumdilaurat geeignet, das zugleich ein Antioxydans für Silikone darstellt und daher deren thermische Beständigkeit erhöht. Mit Hilfe von Siloxanen, die SiH-Gruppen enthalten, können auch die verschiedensten Silikon-Pfropfkondensate hergestellt werden.

M. Cherubim (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

c) Textilveredlung

Fraser, R. D. B. u. *T. P. McRae* (Biochemistry Unit, Wool Textile Research Laboratories C.S.I.R.O., Melbourne, Australien). **Molekülanordnung in Keratinen. III. Teil. Die Dichten physikalisch und chemisch veredelter Wollen.** (Text. Res. J. **27**, 867—872, 1957.)

Chemisch oder physikalisch veredelte Wolle, die bis zu 70% gedehnt oder um 15% superkontrahiert wurde (Dampfbehandlung) wies keine Dichteänderung auf, was mit der Annahme von *Astbury* und *Woods* (Phil. Trans. Roy. Soc. **232 A**, 333, 1933) vereinbar ist, daß die Dichten des kristallinen α- und β-Keratins fast gleich sind. Bei saurer Hydrolyse oder enzymatischer Verdauung wird ein Rückstand mit erhöhter Dichte erhalten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Schwarz, F. (Köln). **Kristallchemische Betrachtungen der Bildsamkeit.** (Berg- und Hüttenmännische Monatshefte **102**, 16–21, 1957.)

In Anlehnung an eine Arbeit von *E. Gruner* (Ber. Deutsche Keram. Ges. **31**, 135, 1954) versucht Verf., aus den kristallchemischen Daten der schichtgitterbildenden Hydroxyde der 2. Hauptgruppe des Periodensystems zu einer übergeordneten Ursache der Bildsamkeit zu gelangen. Auf Grund der charakteristischen Vorherrschaft der OH-Ionen in bildsamen Systemen und von elektrometrischen

Messungen des OH^--Haushaltes im System CaO/H_2O wird angenommen, daß die Quellung und damit auch die Bildsamkeit von $Ca(OH)_2$ [und auch von $Mg(OH)_2$] auf die Koordination des Ca^{2+} für OH^- und H_2O zurückzuführen ist, wofür deren Polarisierbarkeit bzw. Dipoleigenschaften verantwortlich zu machen sind. Verf. postuliert damit, daß der komplexe Begriff Bildsamkeit im System Kalk/Wasser der Ausdruck der Koordination des Ca^{2+}-Ions ist. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Schatt, W. (Institut für Werkstoffkunde der T.H. Dresden). **Gefügeuntersuchungen an Sinterkörpern aus Tonerde und Chrom.** (Silikattechnik 8, 268–273, 1957.)

Aus Al_2O_3 und Cr-Pulver im *Tammann*-Ofen in CO/N_2-Atmosphäre bei 1550–1700° hergestellte Sinterkörper enthielten einen beim Anätzen mit $K_3Fe(CN)_6$ nachweisbaren Gefügebestandteil, dessen Mikrohärte wesentlich höher war als die der Cr-Teilchen, und der große Teile der Cr-Teilchen erfaßte. Bei in H_2-Atmosphäre gesinterten Proben befand sich dieser Gefügebestandteil vorwiegend nur am Rande der Cr-Körner. Aus Vergleichsversuchen wird geschlossen, daß es sich um einen Cr/Cr_2O_3-Mischkristall handelt. (Vgl. nachstehendes Ref.) *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Schatt, W. und *D. Schulze* (Institut für Werkstoffkunde der T.H. Dresden). **Elektronenmikroskopische Bruchgefügeuntersuchungen an Sinterkörpern aus Tonerde und Chrom.** (Silikattechnik 8, 524–532, 1957.)

Verff. versuchen, mit Hilfe elektronenmikroskopischer Bruchstudien (Fraktographie) am ungeätzten Bruch von Sintertonerde, Sinterchrom und Tonerde/Chrom-Sinterkörpern (s. voranstehendes Ref.) auf Vorgänge während des Sintervorganges und des Bruchverlaufes zu schließen. Charakteristisch bricht Sinterchrom, nicht dagegen Sintertonerde. Bei Mischkörpern beeinflussen neu entstehende Komponenten das Bruchbild. So ergibt z. B. der Chrom/Chromoxyd-Mischkristall ein durch Furchen und Wälle charakteristisches Bild.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Chigerowitsch, M. J. (Institut für Ingenieurbau, Moskau). **Theoretisches über hydrophoben Zement.** (Silikattechnik 8, 534–536, 1957.)

Vom normalen Zement unterscheidet sich der hydrophobe nur durch Zusatz von 0,1–0,25% wasserabweisender, oberflächenaktiver Zusätze beim Vermahlen des Klinkers. Als Zusätze dienen Naphthensäuren, Oleinsäure oder andere höhere Fettsäuren und deren wasserlösliche Salze, oxydiertes Erdöl, oxydiertes Paraffin u. ähnliche Stoffe. Hydrophobe Stoffe nach Art des Ca-Stearates sind jedoch ungeeignet, da sie nur als mechanische Einschlüsse im Zement verbleiben und nicht mit ihm in Form einer hydrophoben Schutzhülle reagieren, die durch die polaren Gruppen der erstgenannten Zusätze entsteht. Dieser hydrophobe Film, der dem Zementbrei eine erhöhte Plastizität verleiht, wird bei der Mischung des Zementes mit Wasser und Zuschlagstoffen zu Beton zerstört, so daß sich die Abbindung normal vollziehen kann. Sie schützt aber den Zement bei der Lagerung vor Hydratation, und er soll sogar in Jutesäcken unter Wasser unbeschadet gelagert werden können. Die Betoneigenschaften werden stark, doch nicht ungünstig verändert. So nimmt die Wasseraufnahme erstarrter hydrophober Zemente um 15–30% ab, die Frostbeständigkeit nimmt zu. Geringer wird auch die Wasserdurchlässigkeit, und Salzausblühungen werden fast vollständig unterbunden. Die Festigkeitszunahme beim Abbinden verläuft normal, ebenso wird die Abrieb- und Verschleißfestigkeit nicht beeinträchtigt.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Wiegmann, J. und *G. Kranz* (Institut für angewandte Silikatforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin). **Einige Beobachtungen über die Veränderungen des Kaolinites beim Mahlen.** (Silikattechnik 8, 520–523, 1957.)

Zwei Vorgänge überlagern sich beim trockenen Mahlen gut kristallisierter Kaolinite (Fraktionen $< 2\ \mu$ Durchmesser): 1. Störung des Gitteraufbaues durch schwache mechanische Kräfte, die nicht zum Bruch der Kristallinite führen, und 2. Kornzerkleinerung durch stärkere Kräfte. Der erstere Vorgang verläuft bereits bei laboratoriumsmäßiger Zerkleinerung rasch und führt bereits nach kurzer Mahldauer zu der *Fireclay*-Modifikation des Kaolinites, was sowohl röntgenographisch (Intensitätsabnahme der 001-Interferenzen) als auch durch die DTA-Kurve nachgewiesen wurde. Die mechanische Zerkleinerung erfolgt dagegen wesentlich langsamer.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Merker, L. und *H. Wondratschek* (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Zur Kenntnis der kristallinen Phasen in phosphat- oder arsenhaltigen Bleigläsern und -emails.** (Silikattechnik 8, 373—378, 1957.)

Da die über Ausscheidungen aus Blei- und Trübgläsern vorhandene Literatur unvollständig und teilweise auch zweifelhaft ist, andererseits aber Untersuchungen der Verff. über bleihaltige Verbindungen mit Apatitstruktur vorliegen (Naturwiss. **43**, 494, 1956), wurden neue röntgenographische Untersuchungen an bleihaltigen Trübgläsern und Emails durchgeführt. Es ergab sich, daß als Trübungskörper Verbindungen bzw. Mischkristalle von 2 Grundtypen auftreten: 1. Im Hoch-Na_2BeF_4-Typ kristallisierende Ausscheidungsphasen, die als Mischkristalle zwischen $PbNaPO_4$ und Pb_2SiO_4 angesehen werden können, wobei Na durch K, P durch As ersetzbar ist. 2. Apatit-Typ in Gläsern mit geringem Alkaligehalt, bei dem wahrscheinlich Mischkristalle zwischen $PbNa(PO_4)_3$ und $Pb_4(SiO_4)(PO_4)_2$ vorliegen, mit Ersatz von Na gegen K und P gegen As oder V. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring-Köln
Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Str. 7, Tel. 873533
Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e. V., Köln-Brück, Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 27 März 1958

Ehrungen

S. Balke, Prof. Dr.-Ing., Bundesminister für Atomkernenergie u. Wasserwirtschaft, Bad Godesberg/Bonn, wurde das Großkreuz des Verdienstkreuzes der Bundesrepublik verliehen.

G. v. Hevesy, Prof. Dr. phil., Dr. h. c., Prof. für Chemie und Physik an den Univers. Kopenhagen und Stockholm, bes. bek. durch die Einführung von Radioisotopen als Indikatoren in der Biologie und Medizin (Nobelpreis 1943), wurde zum Träger der Friedensklasse des Ordens Pour le Mérite gewählt.

P. F. Pelshenke, Prof. Dr., Direktor der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold, wurde in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Getreideverarbeitung zum Ehrenmitglied der Spanischen Ges. für Getreideforschung ernannt.

L. Schiller, Prof. Dr., Weilburg/L., bek. durch grundlegende Arbeiten über das Turbulenzproblem, ehem. Leiter der Abteilung für Angewandte Mechanik am Physikal. Inst. der Univers. Leipzig, wurde der Dr.-Ing. E. h. der TH Aachen verliehen.

H. Seel, Prof. Dr. med. habil., Leiter der Deutschen Arzneibuch-Kommission in der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, wurde von der International Society for Research on the Coagulation of Blood, Capillary Function and practical Myology, London, zum Ehrenmitglied gewählt.

Ernennungen

G. Briegleb, Dr., persönl. Ordinarius u. plm. a. o. Prof. an der Univers. Würzburg sowie Direktor des dortigen Inst. für Physikal. Chemie zum plm. o. Prof.

A. N. Frumkin, Prof., Direktor des Inst. für Elektrochem. an der Univers. Moskau, Mitglied der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, von der TH Dresden zum Dr. h. c. in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Elektrochemie.

R. Haase, Dr. phil., Doz. für Physikal. Chemie in der Fakultät für Allgem. Wissenschaften der TH Aachen, zum a. o. Prof. ebenda.

A. Matthes, Dr. phil., bisher stellvertr. Leiter der wissensch. Laboratorien Kunstseide und Zellstoff des VEB Filmfabrik Agfa Wolfen, zum Prof. mit Lehrauftrag für das Fachgebiet Kolloidchemie an der TH für Chemie Leuna-Merseburg.

E. Pietsch, Prof. Dr., Direktor des Gmelin-Instituts, Frankfurt/Main, zum Honorarprof. in der Naturwiss. Fakultät der Univers. Frankfurt/M.

J. Reitstötter, Dr. phil., Dr. techn., Patentanwalt, Lehrbeauftragter für Allgem. Kolloidchemie an der TH München, zum Honorarprof. in der Fakultät für Allgem. Wissenschaften.

G. Scheibe, Prof. Dr., Ordinarius für Physikal. Chemie und Direktor des Physikal.-chem. und Elektrochem. Laboratoriums der TH München zum Mitglied der Dtsch. Akademie der Naturforscher Leopoldina in Halle.

H. Staudinger, Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. rer. nat. h. c., Dr. (C)h. c., Dr. chem. h. c., Dr. sc. techn. h. c., Freiburg/Br., Nobelpreisträger für Chemie 1953 zum Leiter der Deutschen Delegation für die Internationale Ausstellung im „Haus der Wissenschaften" auf der Brüsseler Weltausstellung.

A. Sieglitz, Dr. phil., ehem. Farbwerke Hoechst, Honorarprof. an der Univers. Mainz, wurde zum a. o. Prof. für Chemische Technologie der Farbstoffe und Zwischenprodukte an der TH München ernannt und zum Direktor des neu zu errichtenden Inst. für chemische Technologie der Farbstoffe bestellt.

Karl Wolf, Dr. phil., Heidelberg, Leiter der Meß- und Prüfabteilung der BASF AG, Ludwigshafen/Rh., Mitglied der New Yorker Akademie der Wissenschaften, zum Honorarprof. in der Naturwiss.-Math. Fakultät der Univers. Heidelberg.

M. Ulmann, Dr. habil., Direktor am Inst. für Ernährung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, in Potsdam-Rehbrücke, von der Akademie zum Professor.

Berufungen, Sonstiges

K. Bernhauer, Dr., Prof. z. Wv., Biochem. Laboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke AG, Stockstadt-Main, wurde unter Ernennung zum o. Prof. das Ordinariat für Biochemie an der TH Stuttgart übertragen.

J. Goubeau, Dr., o. Prof. für Anorganische Chemie an der TH Stuttgart, hat einen Ruf auf den gleichen Lehrstuhl an der Univers. Heidelberg erhalten.

K. Mothes, Dr., o. Prof. für Pharmakognosie an der Univers. Halle und bislang Abteilungsleiter am Inst. für Kulturpflanzenforschung in Gatersleben, übernimmt die Leitung der neuen Arbeitsstelle für Biochemie der

Pflanzen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Halle-Saale und gleichzeitig die Direktion der Botanischen Anstalten an der dortigen Universität; in den Monaten Januar u. Februar 1958 hielt er an indischen Universitäten Gastvorlesungen.

Carl Wagner, Prof. Dr. phil., Dr. rer. nat. h. c. der TH Darmstadt, Department of Metallurgy am Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (USA), chem. Ordinarius für Physikal. Chemie an der TH Darmstadt, hat einen Ruf als Direktor des M. P. I. für Physikal. Chemie in Göttingen angenommen.

Eingeladen

F. Fehér, Prof. Dr.-Ing., Abt. für Anorgan. und Analyt. Chemie des Chem. Inst. der Univers. Köln, zu einem Vortrag über „Kettenförmige Schwefelverbindungen" anläßl. der Jahrestagung der Chemical Society vom 31. 3.—2. 4. 1958 in Bristol/England.

K. Hamann, Dr. rer. nat., o. Prof. für Chem. Technologie insbes. Pigmente u. Lacke an der TH Stuttgart, Vorstand des Forschungsinst. für Pigmente u. Lacke, als Gastprof. für das Sommersemester 1958 von der Univers. Istanbul zu Vorlesungen über Makromolekulare Chemie.

P. F. Pelshenke, Prof. Dr., Direktor der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold, wurde von der Ernährungs- u. Landwirtschaftsorganisation der Vereinten Nationen beauftragt, von Febr. bis März 1958 die ägyptische Regierung zu beraten.

O. Westphal, Dr., Leiter des Dr. A. Wander-Forschungsinstitutes Freiburg/Br., u. Prof. für Chemie u. Biochemie an der Univers. Freiburg/Br., vom Senat der University of London, als Gastprof. für Biochemie im März 1958 dort über die Chemie u. Wirkungsweise bakterieller Endotoxine (Lipopolysaccharide) zu lesen.

Geburtstage

W. Bauer, Dr. phil., Darmstadt, langjähriger Leiter einer Forschungsabteilung der Firma Röhm-Haas, Darmstadt, als welcher er sich bes. Verdienste um die Entwicklung von Plexiglas erworben hat, seit 1946 Mitarbeiter der Resart-Gesellschaft, Chem. Fabrik, Mainz, feierte am 12. Februar 1958 den 65. Geburtstag.

H. Brintzinger, Prof. Dr.-Ing., Oberlenningen-Württ., ehem. Gastprof. für Kolloidchemie an der TH Stuttgart, bes. bek. durch Untersuchungen über Dialyse, feierte am 2. Februar 1958 seinen 60. Geburtstag.

W. Grassmann, Prof. Dr. phil., Direktor des M. P. I. für Eiweißforschung, München, Schüler von *R. Willstätter*, bes. bek. durch seine Forschung auf dem Enzym-Gebiet und als Autor des „Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation", vollendete am 20. Februar 1958 das 60. Lebensjahr.

R. Grau, Prof. Dr. phil., Direktor der Bundesforschungsanstalt für Fleischwirtschaft in Kulmbach, vollendete am 22. Februar 1958 das 60. Lebensjahr.

A. J. P. C. Simon, Prof. Dr. phil. habil., Direktor des Inst. für Anorgan. und Anorgan.-Techn. Chemie der TH Dresden, feierte am 25. Februar 1958 seinen 65. Geburtstag.

Gestorben

Alan V. Few, Dr. phil., Department of Colloid Science, The University, Cambridge. Dr. *Few* war in den letzten Jahren Mitarbeiter von Dr. *J. H. Schulman*. Sein besonderes Arbeitsgebiet war die Grenzflächenchemie von Proteinen sowie der Zellmembranen von Bakterien. Auf unserer letzten Hauptversammlung in Bad Oeynhausen im September 1957 hörten wir noch einen Vortrag von ihm, und bereits wenige Wochen später erlag er einer Poliomyelitis im Alter von 35 Jahren.

Walter Freudenberg, Dr. h. c., Seniorchef der Carl Freudenberg GmbH., Weinheim/Bergstr., der sich um die Entwicklung der Lederindustrie und vor allem der Bekämpfung von Häuteschäden große Verdienste erworben hat, wofür ihm die Univers. Leeds/England den Ehrendoktor verlieh. Seiner Feder entstammen zwei Standardwerke der Lederwirtschaft, ein internationales Wörterbuch der Lederwirtschaft sowie „Die Häute und Fellmärkte der Welt", am 14. Okt. 1957 im 78. Lebensjahr.

G. F. Huettig, Dipl.-Ing., Dr. techn., o. Prof. für Anorgan. und Physikal. Chemie an der TH Graz, wirkl. Mitglied der Oesterr. Akademie der Wissenschaften in Wien, Ehrenmitglied des Vereins Oesterreichischer Chemiker, ord. Mitglied der Akademie der Naturforscher in Halle und der ehem. Deutschen Akademie der Wissenschaft und Künste in Prag, Mitglied der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaft in Göteborg, Inhaber der Liebig-Denkmünze (1936) und der Exner-Medaille, Mitglied der Kolloid-Gesellschaft, bes. bek. durch seine vielfältigen Arbeiten über Oxydhydrate und Sintervorgänge, am 1. Dez. 1957 im Alter von 67 Jahren.

Irving Langmuir, Dr. Dr.-Ing. E. h., Falmouth, Mass., ehem. Direktor der Forschungsabteilung der General Electric Company, Nobelpreisträger für Chemie 1932, bes. bek. durch Arbeiten über Oberflächenreaktionen und Gasreaktionen, am 18. Aug. 1957 im Alter von 76 Jahren.

Neue Mitglieder

Borchert, Günter, Chemie-Ing., Berlin-Friedenau, Kauschstr. 12.

Schwiete, F. A., Dr., Gernsheim/Rh., Mainzer Str. 35.

Termine

13.–18. April
American Chemical Society
1155, Sixteenth Street, N. W., Washington 6, D. C., USA
133rd Meeting
Ort: San Francisco/California

15.–17. April
The Faraday Society
6, Gray's Inn Square, London W. C. 1/England
General Discussion of "Configurations and Interaction of Macromolecules"
Ort: London/England

21.–23. April
Fachausschuß „Physik der Hochpolymeren" im Verb. Dtsch. Phys. Ges. und **Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk"** in der GDCH.
Vortrags- und Diskussionstagung. Themen: „Polyolefine, Eigenschaften und Vorgeschichte" (letzteres mit ausführlicher Diskussion).
Ort: Bad Nauheim.

Vorausdrucke der Vorträge zum Preise von DM 8.— lieferbar. Anfragen an Prof. Dr. *F. H. Müller*, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14 erbeten.

24.–25. April
Chemische Gesellschaft in der DDR
Berlin W 8, Unter den Linden 68/70
Symposium über das Thema: „Ionenaustauscher als Hilfsmittel für die chemische Technik"
Ort: Leipzig

7.–10. Mai
Deutsche Kautschuk-Gesellschaft
Frankfurt/Main, Mainzer Landstr. 66
Vortragstagung
Ort: Köln

8.–10. Mai
Verein Deutscher Emailfachleute
Duisburg, Steubenstr. 2
23. Emailtechnische Tagung
Ort: Goslar

15.–18. Mai
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie
Frankfurt/Main, Varrentrappstr. 40–42
Hauptversammlung mit dem Hauptthema:
„Die physikalische Chemie flüssiger Mischsysteme"
Ort: Würzburg

19.–23. Mai
Symposium über Gaschromatographie
Ort: Amsterdam
Ein Symposium über Gaschromatographie wird vom 19.–23. Mai 1958 in Amsterdam stattfinden. Etwa einen Monat vor dem Symposium will man den Teilnehmern bereits die Vorträge gedruckt zugehen lassen. Alle Teilnehmer werden also zur Tagung den Inhalt der Vorträge kennen, und damit wird ausreichend Zeit zur Diskussion zur Verfügung stehen. Hauptthemen der Tagung sind: Theorie der Gaschromatographie, Verfahrenstechnik, Anwendungen. Mit der Tagung ist eine Ausstellung verbunden. Teilnehmergebühr DM 50,—
Weitere Auskünfte beim Symposiumsekretär Dr. *G. Dijkstra*, Postbox 114, Vlaardingen

27.–30. Mai
The Society of Physical Chemistry
G. Emschwiller, Secretary General, Société de Chimie Physique, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10 rue Vauquelin, Paris V^{e}, France
8th Annual Meeting
Ort: Paris

28.–30. Mai
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
Göttingen, Bunsenstr. 10
Hauptversammlung
Ort: Hannover

31. Mai – 8. Juni
DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen
Frankfurt/Main, Rheingauallee 25
Europäisches Treffen für chemische Technik:
ACHEMA 1958, 12. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen
Ort: Frankfurt

10.–12. Juni
Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung
Detmold, Am Schützenberg 9
Getreidechemiker-Tagung
Ort: Detmold

12.–14. Juni
Chemische Gesellschaft in der DDR
Berlin W 8, Unter den Linden 68–70
Chemiedozenten-Tagung
Ort: Freiberg/Sachsen

1.–4. Juli
Verein der Zellstoff- und Papierchemiker
Darmstadt, Herdweg 86
Hauptversammlung
Ort: Baden-Baden

3.–9. Juli
American Ceramic Society
2525 North High Street, Columbus 2, Ohio
International Academy of CERAMICS, Congress
Ort: Ostende/Belgien

1.–6. September
Internationale Union für Biochemie
Wien IX, Österreich, Währingerstr. 42
4. Internationaler Kongreß für Biochemie
Ort: Wien/Österreich

7.–17. September
Fédération des Industries Chimiques de Belgique und Société de Chimie Industrielle Chimiques de Belgique
32 rue Joseph II, Brüssel/Belgien
XXXI. Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie – Ort: Lüttich/Belgien

10.–17. September
Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie
Berlin-Dahlem, Faradayweg 6
4. Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie 1958 – Ort: Berlin

23.–30. September
Deutsche Rheologen-Vereinigung und **Internationales Komitee für Rheologie**
Dormagen/Köln, Bahnhofstraße 9 bzw. Marburg/Lahn, Calvinstr. 14
3. Internationaler Rheologie-Kongreß
Ort: Bad Oeynhausen

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 153—155 (jeweils 3 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

HELLMA
Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H ·
MÜLLHEIM (BADEN)
Spezialität Küvetten jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

VERHANDLUNGSBERICHTE DER KOLLOID-GESELLSCHAFT

Von den Nachkriegsbänden ist noch lieferbar:

Band 15. **Kolloid-Tagung Köln 1951**

(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 124-126)

IV, 227 Seiten mit 177 Abb. 1952. Karton. DM 30,—

Mit Beiträgen von M. Samec-Ljubljana, R. Wintgen-Köln, E. Matijevic und B. Tezek-Zagreb, D. G. Dervichian-Paris, M. Joly-Paris, D. Peters-Hamburg, J. H. Schulman und T. D. Smith-Cambridge, P. Ekwall-Abo, H. L. Booij-Leiden, J. Stauff-Frankfurt a. M., H. Thiele-Kiel, G. Scheibe und R. Fauß-München, G. Schmid und Mitarbeiter-Stuttgart, H. Erbring und W. Wulf-Köln, W. Lautsch und Mitarbeiter-Berlin, H. Specker-Münster, J. Chedin-Paris, W. Kast-Dormagen, R. Hosemann-Berlin, G. W. Scott Blair-Reading, U. Hofmann-Darmstadt, H. Deuel-Zürich, G. F. Hüttig-Graz, M. Karsulin und V. Stubican-Zagreb, G. Naeser und W. Pepperhoff-Duisburg, A. Dobry-Paris, A. Buzágh-Budapest, W. Neudert und Mitarbeiter-Berlin, L. Ubbelohde-Düsseldorf, A. v. Antropoff-Bonn, F. H. Müller-Marburg, W. Grassmann-Regensburg und J. L. v. Eichborn-Karlsruhe.

Band 16. **Kräfte und Strukturen bei Kolloiden**

Hamburg 1953 (Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 136)

IV, 174 Seiten mit 196 Abb. 1954. Karton. DM 26,—

Mit Beiträgen von A. J. P. Martin-London, D. G. Dervichian und Mitarbeiter-Paris, H. L. Booij-Leiden, D. Bourgoin und M. Joly-Paris, P. Ekwall-Abo, E. J. W. Verwey-Eindhoven, W. Feitknecht-Bern, K. Heckmann-Göttingen, E. Matijevic und B. Tezak-Zagreb, H. Thiele-Kiel, K. Hess-Hannover, E. Gorter-Leiden, J. H. Schulman und J. Leja-Cambridge, S. Heller-Göttingen, G. Weitzel-Göttingen, F. H. Müller-Marburg, H. Schuller-München, H. Lange-Düsseldorf, E. Jenckel-Aachen, J. Kruse-Hamburg, H. J. O. Breitner-Leverkusen, H. H. Pfeiffer-Bremen, H. Erbring und W. Wulf-Köln, J. F. Ehlers-Berlin, W. Pepperhoff-Duisburg und R. Bartunek-Oberbruch.

Band 17. **Grenzflächenprobleme und Reaktionen im kolloiden Zustand**

Bad Oeynhausen 1955 (Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 146)

IV, 176 Seiten mit 144 Abb. 1956. Karton. DM 26,—

Mit Beiträgen von F. Patat-München, W. Scheele-Hannover, R. Bartunek-Oberbruch, G. Langhammer-Leipzig, J. Stauff-Frankfurt a. M., K. Heide-Marburg, A. Dobry-Paris, E. Matijevic und B. Tezak-Zagreb, Th. G. F. Schoon-Bogor, J. H. Schulman und Mitarbeiter-Cambridge, D. G. Dervichian-Paris, R. Grießbach und A. Richter-Wolfen, D. Bourgoin und M. Joly-Paris, A. Buzágh-Budapest, N. Schwarz und C. A. Bezemer-Amsterdam, K. H. Maier-Göttingen, J. L. v. Eichborn-Karlsruhe und E. Jenckel und H. v. Lillin-Aachen.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

RHEOLOGICA ACTA

Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift

Herausgegeben von

W. Fritz-Braunschweig, **R. Jung**-Stuttgart, **H. Kroepelin**-Braunschweig, **W. Meskat**-Leverkusen, **F. H. Müller**-Marburg, **M. Pfender**-Berlin, **W. Schlichting**-Braunschweig/Göttingen, **J. Schultz-Grunow**-Aachen.

Die Zeitschrift erscheint zwanglos nach Bedarf in einzeln berechneten Heften verschiedenen Umfanges. Jährlich erscheinen etwa 3 Hefte. Bezieher der Kolloid-Zeitschrift und Mitglieder der deutschen rheologischen Gesellschaften erhalten 20% Nachlaß.

Nummer 1 (April 1958), ca. 80 Seiten mit zahlreichen Abbildungen, etwa DM 20,–, enthält folgende Beiträge:

H. Giesekus (Leverkusen): Die rheologische Zustandsgleichung.

J. Koppelmann (Braunschweig): Über die Bestimmung des mechanischen Elastizitätsmoduls und des dynamischen Schubmoduls im Frequenzbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} Hz.

P. G. Meerman (Leiden): Die Bewegung des Schachtkörpers in der Tonsuspension beim Schachtbohrverfahren.

A. Köniğer und **M. Thiele** (Berlin): Viskositätsmessungen an Gußeisenschmelzen.

F. H. Müller und **A. Engelter** (Marburg): Meßmethode für Wärmeeffekte bei Deformationsvorgängen.

K. Edelmann (Berlin): Rheologische Untersuchungen bei der Mastizierung von Kautschuk.

J. Schurz (Graz): Die Möglichkeiten der Interpretation von Fließkurven.

W. Weber (Braunschweig): Über das Verhalten von Silikonölen.

D. Schüring (Hannover): Die Weichteilzerkleinerung von Torf und ähnlichen Stoffen.

M. Popov (Sofia): Experimentelle Untersuchung eines Rotationsviskosimeters mit koaxialen Zylindern.

W. Meskat und **H. Hoffmann** (Leverkusen): Relaxationsvorgänge bei Monofilen unter gleichzeitiger überlagerter Zugwechselbeanspruchung

P. G. Meerman (Leiden): Zur Frage der rheologischen Nomenklatur.

Nummer 2 (1958) wird die zum 3. Internationalen Rheologenkongreß zu Bad Oeynhausen vom 23. bis 30. 9. 1958 angemeldeten Vorträge enthalten und etwa im August 1958 erscheinen.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT

Kürzlich begannen zu erscheinen:

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

Herausgegeben von

Prof. Dr. W. Diemair-Frankfurt a. M.
Prof. Dr. J. Kuprianoff-Karlsruhe
Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz
Prof. Dr. C. H. Mellinghoff-Wuppertal

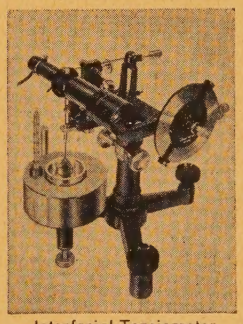
Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der Ernährungswissenschaft und ihrer Anwendungsgebiete

Band 1: K. Lang:

Biochemie der Ernährung.
XVI, 412 Seiten mit 9 Abb. 1957.
Ganzln. DM 54,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35

FILED IN STACKS

MAY 26 1958

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West**, Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany